

**Über die Herstellung, Analyse
und Eigenschaften von reinen und
dotierten ZnO-Einkristallen**

von
Reinhard Helbig
aus
Bad Wilsnack

Über die Herstellung, Analyse und Eigenschaften von reinen und dotierten ZnO-Einkristallen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Reinhard Helbig

aus

Bad Wilsnack

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.1970

Dekan: Universitätsprofessor Dr.F. T i c h y

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.E. M o l l w o

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.Th. E r n s t

Inhalt

Seite

1. Einleitung	1
2. Über die Herstellung von ZnO-Einkristallen	2
2.1 Historisches	3
2.2 Überblick	4
2.3 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der Schmelze	5
2.4 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der Dampfphase	5
2.5 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der flüssigen Lösung	8
2.51 Züchtung aus der PbF_2 -Schmelze	8
2.52 Hydrothermalverfahren	9
2.6 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der gasförmigen Lösung	12
2.61 Oxidation (oder Hydrolyse) von ZnF_2 , ZnCl_2 oder ZnJ_2	12
2.62 Oxidation von ZnS und ZnSe	12
2.63 Oxidation von Zn	13
3. Beschreibung eines Verfahrens zur Herstellung von größeren und saubereren ZnO-Kristallen, das auf der Oxidation von Zn-Dampf beruht	15
3.1 Vorbetrachtung	15
3.2 Beschreibung der Züchtungsapparatur	17
3.3 Herstellung einer ZnO-Keramik	23
3.4 Herstellung von dotierten ZnO-Kristallen	23
3.5 Über die Züchtung von ZnO-Kristallen im geschlossenen System (Transportverfahren	28
4. Analyse und Eigenschaften der gezüchteten ZnO-Kristalle	31
4.1 Größe und Form der Kristalle	31
4.2 Chemische Verunreinigungen	33
4.21 Überblick über mögliche Analysemethoden	33
4.22 Analyse undotierter ZnO-Kristalle	34
4.23 Quellen für Verunreinigungen	37
4.3 Elektrische und optische Eigenschaften der ZnO-Kristalle	39
4.4 Zur Stöchiometrie der gezüchteten Kristalle	41
5. Zur Kantenlumineszenz von Li-dotierten ZnO-Kristallen	49
6. Zusammenfassung	57
7. Literaturverzeichnis	59



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0056

1. Einleitung

Über die Herstellung von undotierten und dotierten ZnO-Kristallen wurde schon mehrfach berichtet; ein zusammenfassender, kritischer Überblick über die Literatur bis zum Jahre 1958 findet sich bei Heiland, Stöckmann u. Mollwo¹⁾. Bis zu diesem Zeitpunkt fand das Zinkoxid hauptsächlich Interesse wegen seiner elektrischen, lumineszierenden und katalytischen Eigenschaften. In den letzten Jahren wurden nun neben den erwähnten Eigenschaften, insbesondere die piezoelektrischen Eigenschaften, intensiv untersucht²⁻⁵⁾ und es ergaben sich Anwendungen als Mikrowellentransducer und Mikrowellen-Verzögerungsleitung, Ultraschallverstärker, Druckmesser, Temperaturfühler und Feld-Effekt-Transistor⁶⁻¹³⁾. Außerdem lieferte Zinkoxid einen Laser im nahen UV¹⁴⁾ und in der Lasertechnik wurde es als elektro-optischer Modulator benutzt⁷⁾. Neben diesen Anwendungen von Zinkoxid-Einkristallen förderte auch die Einführung eines auf Zinkoxidbasis arbeitenden Elektrokopierverfahren die Erforschung der Eigenschaften von ZnO¹⁵⁾.

In Zusammenhang mit diesem neuen Interesse am ZnO wurde auch eine Reihe von neuen Verfahren für die Herstellung von dotierten und undotierten ZnO-Einkristallen entwickelt. Über diese neueren und die älteren Verfahren zur ZnO-Einkristallzüchtung wird in den Punkten 2.1 - 2.2 dieser Arbeit zusammenfassend berichtet. Außerdem zeigte es sich, daß die im Institut vorhandenen und nach dem von Scharowsky¹⁶⁾ und Bogner, Mollwo¹⁷⁾ beschriebenen Verfahren gezüchteten ZnO-Kristalle sowohl hinsichtlich Größe (0,3 - 1 mm ϕ , 10 - 20 mm lang) als auch der Reinheit (s. Bogner, Mollwo¹⁷⁾) für viele Untersuchungen innerhalb des Instituts nicht ausreichend waren. Daher wurde aus den bekannten Züchtungsverfahren, das für die im Institut gestellten Aufgaben als am geeignetsten erscheinende ausgewählt und aufgebaut. Für die speziellen Aufgaben und Möglichkeiten im Institut mußte dieses Verfahren jedoch abgeändert und weiterentwickelt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand jedoch nicht nur darin ein zuverlässig und reproduzierbar arbeitendes Züchtungsverfahren für große und saubere ZnO-Kristalle aufzubauen,

sondern es sollten auch die wichtigsten Eigenschaften der Kristalle kontrolliert und insbesondere zuverlässige Angaben über den Störstellengehalt der Kristalle gemacht werden. Ferner sollte untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen bestimmten bekannten Linien der Kantenlumineszenz des ZnO und chemischen Verunreinigungen besteht¹⁸⁾.

2. Über die Herstellung von Zinkoxid-Einkristallen

2.1 Historisches

Zinkoxidkristalle kommen in der Natur vor¹⁹⁾ (Rotzinkerz, Sterlingit, Zinkit, Spertalit): in den USA (New Jersey), Italien (Toscana, Sardinien), Spanien (Andalusien), Tunis, Tasmanien und im Ural. Für die ersten, meist mineralogischen Untersuchungen, wurden jedoch meist halbsynthetische Kristalle benutzt, die bei der Verhüttung von zinkhaltigen Erzen anfielen. Diese natürlichen und halbnatürlichen Kristalle sind jedoch außerordentlich stark verunreinigt (Mn, Fe, Cd und Ca), verwachsen und oft nur für eine mineralogische Beschreibung brauchbar.

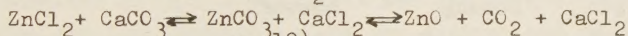
Die ältesten bekannt gewordenen Versuche zur Herstellung von Zinkoxideinkristallen unternahmen

1832 Becquerel²⁰⁾

durch Schmelzen von ZnO-Pulver in Ätzkali

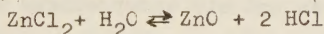
1849 Daubrée²¹⁾

durch Reaktion von ZnCl_2 -Dämpfen mit Kalk



1881 Dupont und Ferrières¹⁹⁾

durch Reaktion von Zinkchlorid im Wasserdampf.

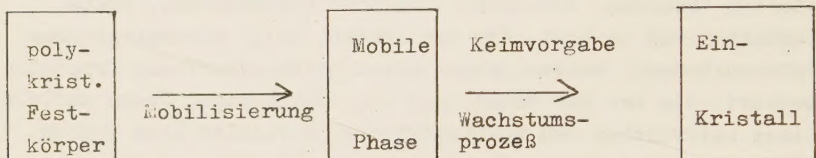


Dieses letztere Verfahren wurde dann 80 Jahre später von den Japanern (s. Abschnitt 2.61) neu entdeckt.

Die erste systematische Arbeit mit festkörperphysikalischer Fragestellung über das Zinkoxid war dann die Arbeit von C. Fritsch²²⁾ (1935), die hier in Erlangen entstand. Auf diese und nachfolgende Arbeiten wird im folgenden ausführlich eingegangen.

2.2 Überblick

Jede Einkristallsynthese kann nach dem folgenden Schema zerlegt werden und man kann dann versuchen die Unterschiede und Möglichkeiten der einzelnen Verfahren daran herauszuarbeiten (s.z.B. Nitsche²³⁾²⁴).



Schmelzwärme	Schmelze	Erstarren	Einstoffsysteme
Verdampfungswärme	Dampf*	Kondensation	
Lösungsflüssigkeit u. Lösungswärme	Flüssige Lösung	Kristallisation aus flüssiger Lösung	Mehrstoffsysteme
Lösungsgas u. Reaktionsenthalpie	Gasförmige Lösung	Kristallisation aus gasförmiger Lösung	

Wir wollen nun nacheinander die einzelnen publizierten Züchtungsverfahren für ZnO besprechen und sie entsprechend diesem Schema einordnen.

* Unter "Dampf" wird hier die Zusammensetzung der Gasphase verstanden, die sich im Gleichgewicht über dem festen Zinkoxid bildet. Es konnte gezeigt werden²⁶⁾, daß diese Gasphase nur aus Zink- und Sauerstoffatomen besteht. Der Dampfdruck von ZnO ist daher gleich seinem Dissoziationsdruck.

2.3 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der Schmelze

bekannt geworden sind zwei Versuche:

a) Fritsch²²⁾ (1936):

Es wurden an Luft konisch geformte Preßkörper (Form: ) durch Joule'sche Wärme erhitzt. Bei ca. $1975 \pm 25^\circ\text{C}$ bildeten sich Schmelzkanäle und die Anordnung wurde schnell instabil. Schon vor dem Erreichen der Schmelztemperatur trat erhebliche Verdampfung auf. Aus den Schmelzkanälen konnten bis 2 mm große Kristallstücke herausgebrochen werden. Eine Ausdehnung der Schmelzversuche in einer Sauerstoffatmosphäre bis zu 120 atm brachte keine Verbesserungen.

b) Burmeister²⁵⁾ (1965)

ZnO-Sinterproben wurden durch HF-Heizung an Luft erhitzt bis an einzelnen Stellen Schmelzfluß beobachtet wurde, dabei bildeten sich etwa 0,1 mm x 0,1 mm x 0,5 mm große Kristalle schlechter Qualität. Ohne weitere Messungen der Schmelztemperatur oder des Dampfdruckes wurde jedoch gefolgert, daß ZnO bei mäßigen Dampfdrücken (um 1 atm) schmelzen müßte. Extrapoliert man jedoch die sehr zuverlässigen Dampfdruckmessungen von Anthrop und Searcy²⁶⁾ auf den von Fritsch angegebenen Schmelzpunkt von 1975°C , so erhält man für ZnO einen Dampfdruck (= Dissoziationsdruck) von ca. 30 atm; einen ähnlichen Wert von ca. 40 atm erhält man auch bei Benutzung der im Gmelin²⁷⁾ angegebenen Extrapolationsformel für den Dampfdruck für ZnO.

2.4 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der Dampfphase

Fritsch²²⁾ erhielt bei seinen Schmelzversuchen kleinere ZnO-Kristalle (0,3 mm x 0,3 mm x 5 mm) aus dem verdampfenden ZnO nach einigen Stunden.

Weitere erfolgreiche Versuche ZnO-Kristalle aus der Dampfphase durch Sublimation zu züchten sind nicht bekannt geworden. Versuche größere Kristalle auf diese Weise zu erhalten sind auch nicht zu erwarten, da ZnO einen etwa um 3 Größenordnungen niedrigen Dampfdruck besitzt (s. Abb. 1) als z.B. GaS.

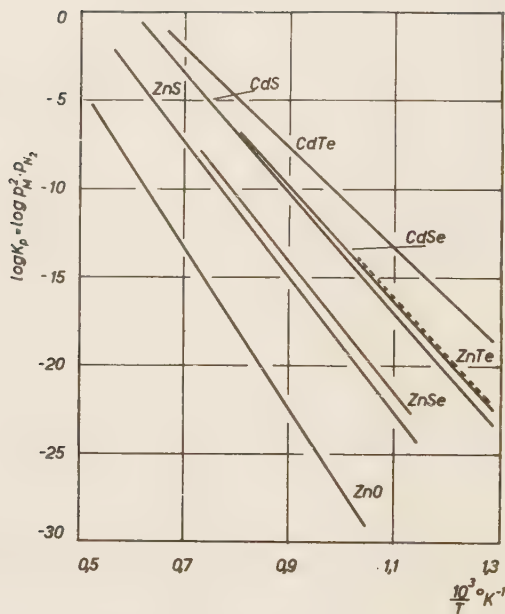
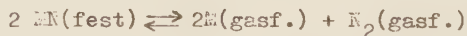


Abb.1: Dampfdruck von II-VI-Verbindungen.

Aufgetragen sind die Gleichgewichtskonstanten $K_p = p_M^2 p_{N_2}$ (ZnO nach²⁶⁾, die anderen nach²⁹⁾)

Aufgetragen ist der log der Reaktionskonstante K_p für eine Reaktion der Form



Da sich bei allen II-VI-Verbindungen der Dampfdruck nach dieser Reaktion einstellt²⁹⁾.

Zur Erläuterung des Begriffes "Dampfdruck" s. Anmerkung auf S.4

Dann ist

$$Kp = p_M^2 \cdot p_{N_2} \quad (*)$$

und der Gesamtdampfdruck

$$1 = p_M + p_{N_2} = p_M + \frac{Kp}{p_M^2}$$

für thermodyn. Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial P}{\partial p_M} = 0 = 1 - 2 \frac{Kp}{p_M^3}$$

und damit

$$p_{N_2} = 2 \cdot p_{M,2} = 2^{1/3} Kp^{1/3}$$

Der Gesamtdampfdruck im Vakuum ist dann

$$P_{tot} = p_M + p_{N_2} = \frac{3}{2} \cdot 2^{1/3} Kp^{1/3}$$

Die Zahlenwerte sind für ZnO nach Anthrop und Searcy²⁶⁾ für die anderen Verbindungen nach Lorenz²⁴⁾ eingetragen. Diese Art der Darstellung des Dampfdruckes hat den Vorteil, daß nach Gl. (*) auch bei Vorgabe des Partialdruckes einer Komponente, der Partialdruck der anderen Komponente sofort angegeben werden kann.

Um ein etwa dem bekannten Piper-Iolich^{3C)} Verfahren entsprechendes Ergebnis für ZnO zu erreichen, müßte man bei Temperaturen über 1500°C arbeiten. Für diese Temperaturen und entsprechende Züchtungszeiten von ca. 100 h ist aber für ZnO kein Material zur Herstellung des Reaktionsraumes bekannt.

Zusammenfassung zu 2.3 und 2.4:

Die Einkristallzüchtung aus Einstoffsystemen (Schmelze und Dampf), die wegen ihrer Einfachheit immer zuerst angestrebt wird, stößt beim ZnO aus den folgenden beiden Gründen auf große Schwierigkeiten:

- ZnO besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt (wahrscheinlich 1975°C) und der Dampfdruck beträgt dort etwa 30-50 atm.
- Bei tieferen Temperaturen (bis 1300°C) ist der Dampfdruck von ZnO noch zu klein, um in erträglichen Zeiten den Materialtransport für die Züchtung größerer Einkristalle zu gewährleisten.

Die bekanntgewordenen Versuche der ZnO-Kristallzüchtung aus Einstoffsystemen führten daher bisher auch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

2.5 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der flüssigen Lösung

2.5.1 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der PbF_2 -Schmelze³¹⁻³³).

Grundlage dafür ist die folgende Löslichkeitskurve von ZnO in PbF_2 ³¹⁾.

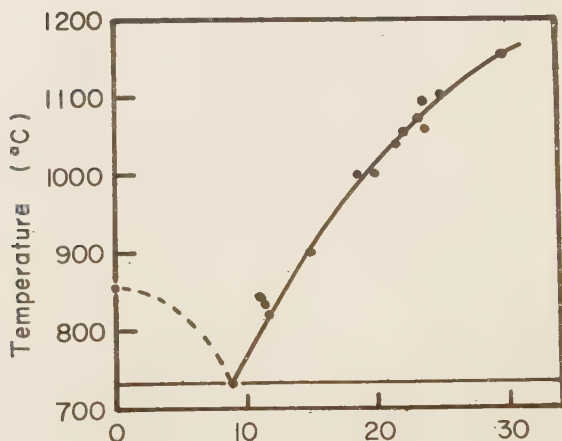


Abb. 2: Löslichkeit (in Mol %) von ZnO in PbF_2 (nach³¹⁾)

Man wiegt etwa 200 g PbF_2 und 20 g ZnO (≈ 30 Mol %) in einen Pt-Tiegel geeigneter Größe, erhitzt zur Homogenisierung ca. 1-6 h auf 1150°C und kühlt dann mit einer Rate von $5-10^\circ\text{C/h}$ ab. Man benutzt dann nur die oberen 0,1 cm der erstarrten Schmelze als ZnO-Kristall. Wada et al. erhielten auf diese Weise $25-100\text{ mm}^2$ große Kristalle, die dann 1 mm dick sind. Leider liefert dieses Verfahren stark mit Pb und anderen Elementen (insbesondere Alkalien) verunreinigte Kristalle, die außerdem sehr schlecht

gewachsen sind. Kristallographisch bessere Kristalle³³⁾ (3 mm x 10 mm x 3 mm) brachte die Anwendung einer abgeschlossenen Pt-Ampulle, bei der zwischen ZnO-Bodenkörper und ZnO-Saatkristall ein Temperaturgradient (HF-Spule) durch die ZnO-PbF₂-Schmelze gezogen (Geschwindigkeit: 3 mm/Tag) wird.

2.52 Züchtung von ZnO-Kristallen nach dem Hydrothermalverfahren³⁴⁻⁴⁵⁾

Bei hohen Drucken und Temperaturen ist ZnO in verdünnter wässriger Lösung von NaOH, KOH, LiOH und NH_4Cl löslich (s.z.B. Abb.3).

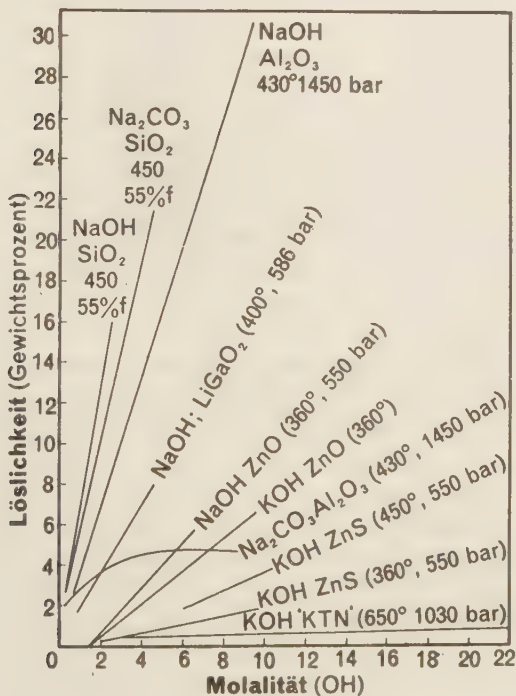


Abb.3: Löslichkeit als Funktion Hydroxid-Konzentration für einige hydrothermale Systeme (nach⁴³⁾)

Diese Löslichkeit für ZnO ändert sich mit der Temperatur: z.B. für 6 mol KOH bei 350°C, 550 atm und $\Delta t = 15^\circ\text{C}$ um 0,1 Gew.-%³⁶⁾. Dieser Unterschied wird für die Kristallzüchtung ausgenutzt.

Die Züchtungsapparatur für das Hydrothermalverfahren besteht also aus einem Hochdruckautoklaven über dem im Temperaturbereich 300°C - 400°C eine Temperaturdifferenz von $\Delta t = 15^\circ\text{C}$ eingestellt wird. Der Druck im Autoklaven ergibt sich aus der Füllrate. Nach Laudise et al.⁴²⁾ sind typische Bedingungen bei der Hydrothermalzüchtung von ZnO-Kristallen:

83-85 Volumenprozent Autoklavenfüllung (≈ 550 at)
5% baffle
5,1 mol KOH
340-350°C
10-15° Δt

dann ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von $\approx 0,25$ mm/Tag. Diese geringe Wachstumsgeschwindigkeit bietet eine wesentliche Schwierigkeit bei der Hydrothermalsynthese von ZnO, da es bei höheren Übersättigungen zu starker spontaner Keimbildung neigt. Vergleichsweise beträgt die Wachstumsrate bei der Quarzhydrothermalsynthese 1,5 - 2,5 mm/Tag. Um Verunreinigungen durch die Autoklavenwand zu vermeiden, wird eine Silberauskleidung benutzt; die Anordnung darin zeigt Abb.4.

Das Hydrothermalverfahren liefert große⁶⁾ (3 cm x 3 cm x 1 cm) und kristallographisch ausgezeichnete ZnO-Einkristalle, allerdings beträgt die Züchtungszeit dabei etwa 3 Monate. In letzter Zeit scheint es auch gelungen zu sein, den Gehalt an chemischen Verunreinigungen unter die 10 ppm Grenze zu senken⁴²⁾.

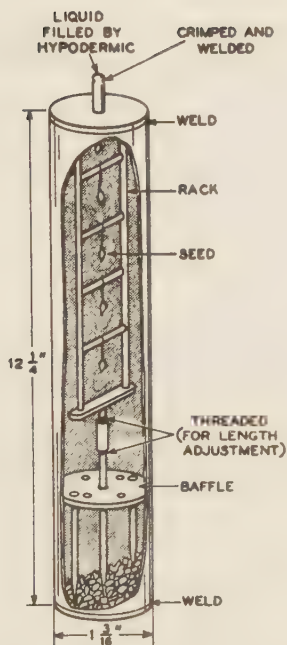


Abb.4: Inneres eines Hochdruckautoklaven bei der ZnO-Hydrothermalzüchtung (nach⁴²⁾)

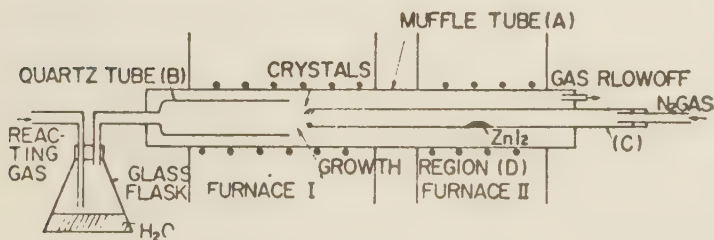


Abb.5: Anordnung für die Züchtung von ZnO-Kristallen durch Hydrolyse von ZnJ_2 (nach⁴⁹⁾)

2.6 Züchtung von ZnO-Kristallen aus der gasförmigen Lösung

2.61 Züchtung von ZnO-Kristallen durch Oxidation (oder Hydrolyse) von ZnF_2 , ZnCl_2 oder ZnJ_2 ¹⁹⁾⁴⁶⁻⁵⁰⁾

Die Zinkhalogenide (ZnF_2 , ZnCl_2 und ZnJ_2) besitzen alle einen relativ hohen Dampfdruck und können daher leicht durch ein Trägergas zur Reaktionszone transportiert werden. Dort wird dann nach einer der beiden Reaktionen



oder



ZnO gebildet. Bei geeigneten Temperaturen in der Reaktionszone (1200°C - 1300°C) bilden sich dort Einkristalle (1 mm Querschnitt, 20 mm lang). Eine der fortgeschrittenen Anordnungen zeigt Abb.5.

Nicht untersucht wurde bisher der Einfluß der Halogene in der Reaktionszone auf die Eigenschaften der nach diesem Verfahren gezüchteten ZnO-Kristalle.

2.62 Züchtung von ZnO-Kristallen durch Oxidation von ZnS und ZnSe⁵¹⁾

ZnS und ZnSe besitzen einen um mehrere Größenordnungen höheren Dampfdruck als ZnO (S.Abb.1) und lassen sich daher schon bei 1300°C - 1400°C in für die Kristallzüchtung geeigneten Mengen transportieren. Die verwendete Anordnung zeigt Abb.6.

Das verdampfende ZnS wird oxidiert und durch den Ar-Strom in kältere Ofenzone getragen, wo sich dann bei 1300°C millimetergroße ZnO-Kristalle bilden. Ob dabei auch S oder Se vom Quellenmaterial eingebaut wird, blieb ungeklärt. Gegenüber der Verwendung der Zinkhalogenide bietet dieses Verfahren den Vorteil, daß sowohl ZnS- und ZnSe-Pulver kommerziell in sehr großer Reinheit zur Verfügung stehen. Außerdem konnten durch Zusatz von H_2S zum Trägergas auch ZnO:ZnS Mischkristalle erhalten werden⁵²⁾.

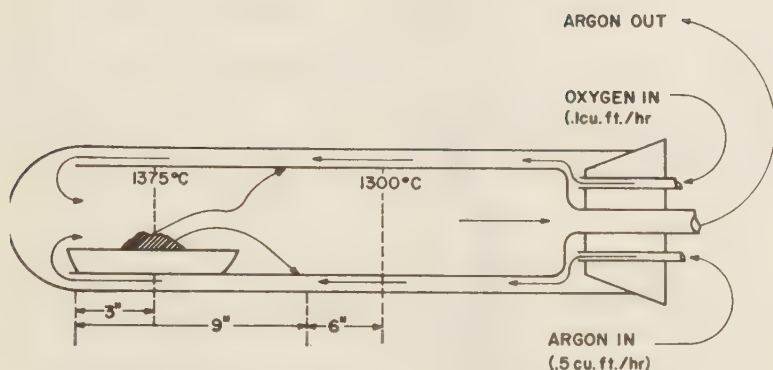


Abb.6: Anordnung für die Züchtung von ZnO-Kristallen durch Oxidation von ZnS (nach⁵¹⁾)

2.63 Züchtung von ZnO-Kristallen durch Oxidation von Zn

Dieses Verfahren wurde hier im Hause entwickelt und zum ersten Mal von Scharowsky¹⁶⁾ beschrieben. Verbesserungen und die Ausdehnung auf die Herstellung von Cu- und In-dotierten ZnO-Kristallen finden sich dann bei Bogner u. Mollwo¹⁷⁾. Die verwendete Anordnung zeigt Abb.7.

Im Ofen I wird in einem Quarzrohr metallisches Zn verdampft und durch ein Trägergas ($H_2 + N_2$) in den oberen Ofen II transportiert. Kurz vor Ende des Ofen I verengt sich das Quarzrohr, um eine Rückdiffusion des Sauerstoffs zu vermeiden, der zu

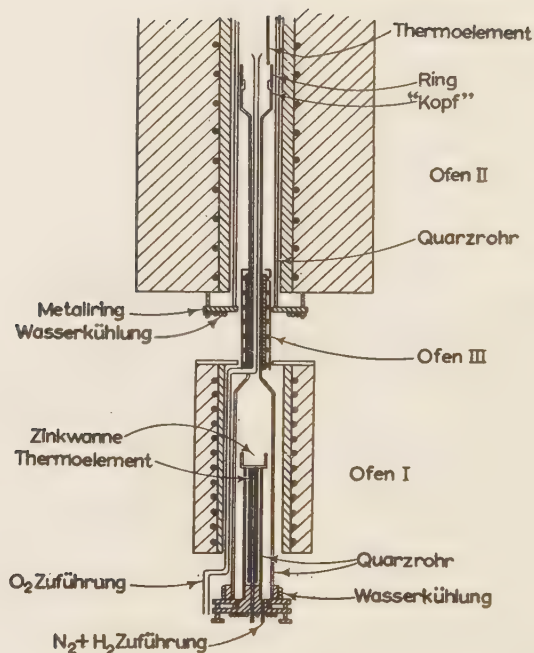


Abb.7: Anordnung für die Züchtung von ZnO-Kristallen durch Oxidation von Zn (nach¹⁷⁾)

einer Oxidhaut auf der Zn-Quelle führen wurde. Koaxial zu diesem Zn/Trägergas-Rohr wird der Sauerstoff in die Reaktionszone (Ofen II) geführt. Bei 1330°C – 1380°C wird dort das Zn oxidiert und es bilden sich bei geeigneten Strömungsverhältnissen ZnO-Kristalle (0,3 – 1 mm Querschnitt, 10 – 20 mm lang). Die Dotierungselemente (In, Cu) wurden entsprechend ihrem Dampfdruck in Quarzgefäßen im Temperaturprofil von Ofen II (800°C – 1200°C) angeordnet. An Verunreinigungen wurden in Kristallen, die mit dieser Apparatur gezüchtet waren, nachgewiesen:

Cu: 5 ppm

Si $\leq$ 15 ppm

Mg: 3 ppm

Allerdings waren wegen der Kleinheit der Kristalle die Nachweisgrenzen für die meisten anderen Elemente (insbesondere auch die Alkalien) sehr schlecht.

Wie Vorversuche zeigten, ließ sich die Forderung nach größeren und saubereren Kristallen mit dieser Apparatur nicht erfüllen.

Unter Berücksichtigung der schon bekannten Verfahren zur ZnO-Kristallzüchtung (s. Abschn. 2.2 - 2.6), den im Hause vorliegenden Erfahrungen und den Erfahrungen anderer Laboratorien wurde das im folgenden ausführlich beschriebene Verfahren aufgebaut.

3. Beschreibung eines Verfahrens zur Herstellung von größeren und saubereren ZnO-Kristallen, das auf der Oxidation von Zn-Dampf beruht

3.1 Vorbetrachtung

Bei einer kritischen Betrachtung, der in Abschn. 2 geschilderten Verfahren zur ZnO-Kristallzüchtung rückten nur zwei Verfahren in die engere Auswahl um größere und sauberere ZnO-Kristalle herzustellen.

- a) das Hydrothermalverfahren
- b) das Dampfreaktionsverfahren mit der Verbrennung von Zn (bei den anderen Dampfreaktionsverfahren bildete der Einfluß der vorhandenen Fremdatome J, Cl bzw. S und Se ein unüberschaubares Risiko).

Wir entschieden uns gegen das Hydrothermalverfahren, da ungeklärt war, ob man den Einfluß von aus den Autoklavenwänden aufgenommenen Fremdatomen weit genug erniedrigen kann, außerdem führen die außerordentlich langen Züchtungszeiten (2-3 Monate) zu erheblichem Zeitverlust oder bei Verwendung vieler Autoklaven, in denen unabhängig voneinander gearbeitet werden kann, zu einem großen technischen Aufwand.

Auf Grund der mit der vorhandenen Züchtungsapparatur¹⁷⁾ gesammelten Erfahrung war klar, daß man wesentlich größere Kristalle nach diesem Verfahren nur erhalten kann, wenn Änderungen an der Anordnung vorgenommen werden:

- a) Vergrößerung der Dimension der Wachstumszone (bei¹⁷⁾ betrug der Durchmesser 30 mm)
- b) wesentliche Verlängerung der Züchtungszeiten, da oft dendritisches Wachstum beobachtet wurde und die Kristalle kristallographisch nicht sehr gut waren (s.⁵³⁾). Eine Abschätzung der zu erwartenden Züchtungszeiten liefert folgende Überlegung: Das Kristallwachstum erfolgt nicht an allen Stellen gleichmäßig, sondern stufen- oder schichtenweise und dem wachsenden Kristall sollte Zeit gelassen werden, diese Stufen auszugleichen. Die Züchtungstemperatur sei 1300°C, die Stufenhöhe werde mit einigen Atomlagen ($h \approx 10^{-7}$ cm) angenommen und die Selbstdiffusionskonstante für Sauerstoff sei bei 1300°C $D_0(1300^\circ\text{C}) \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (s.⁵⁴⁾). Für die Wachstumsgeschwindigkeit v sollte dann gelten

$$v \ll \frac{D_0(1300^\circ\text{C})}{h} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/h}$$

Später wurde von uns eine Wachstumsgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm/h}$ erreicht, bei¹⁷⁾ betrug sie noch $\approx 1 \text{ cm/h}$. Für cm-große Kristalle sollte die Züchtungszeit also etwa 100 h betragen.

- c) Die Forderung nach wesentlich längeren Züchtungszeiten, führt dann zu einer Verringerung des Zn-Angebotes. Diese Forderung ist mit einer metallischen Zn-Quelle nur schwer erfüllbar. Das Zn-Dampfangebot wurde daher durch die Reaktion



erzeugt, die sich auch für geringe Mengen gut kontrollieren läßt.

Im ZnO gibt es zwei Selbstdiffusionskonstanten, die für Zn (D_{Zn}) und die für Sauerstoff (D_0), da $D_{\text{Zn}} \gg D_0$ wird für die folgende Abschätzung D_0 verwendet.

- d) Forderung b) führt für die Züchtung von cm-großen Kristallen auf Züchtungszeiten von mindestens 100 h bei 1300°C , es war klar, daß eine Quarzglasapparatur diese Standzeiten nicht erreichen würde (bei hohen Temperaturen fördert ZnO die Entglasung des Quarzglases sehr). Es mußte daher auf die Verwendung von sauberer Al_2O_3 - bzw. ZrO_2 -Keramik zurückgegriffen werden. Die Suche nach einer sauberen Keramik für die Wachstumszone führte dann auch zur Entwicklung einer entsprechenden ZnO -Keramik.
- e) Es sollte eine horizontale Anordnung verwendet werden, um den unerwünschten Schornsteineffekt klein zu halten.
- f) Außerdem sollte man sich um eine gute Temperaturkonstanz und Konstanz der Gasströme bemühen. Hierüber lagen jedoch keine genauen Erfahrungen vor.

Diese allgemeinen Betrachtungen legen die aufzubauende Apparatur ziemlich fest und führten in verschiedenen Laboratorien (3M-Company⁵⁵⁾, TH Aachen⁵⁶⁾*, TH Lynby⁵⁷⁾ Royal Radar Establishment⁵⁸⁾⁵⁹⁾, diese Arbeit) zum Aufbau ähnlicher Verfahren.

3.2 Beschreibung der Züchtungsapparatur

Das Schema der verwendeten Anordnung zeigt Abb.8. Auf ein Al_2O_3 -Keramikrohr ($\varnothing = 42$ cm) wurde an einem Ende ein Trichter aus ZnO -Keramik ohne Bindemittel aufgesintert. (Durchmesser nach dem Sintern = 95 mm). Dieser Trichter bildete die Wachstumszone und wurde in den mit einer Al_2O_3 -Muffel ausgekleideten Ofenraum (335 mm x 220 mm x 170 mm) eines Kammerofens (Fa. Heraeus: Typ KSL 170) geschoben. Das Al_2O_3 -Rohr ragte dann mindestens 500 mm aus der mit einer entsprechenden Bohrung versehenen Rückwand des Ofens heraus und konnte dort mit einer Verschraubung zur Zuleitung des Trägergases (I_2) und des Reaktionsgases (H_2) versehen werden. In diesem Al_2O_3 -Rohr (Züchtungsrohr) befand sich auch der als Zn -Quelle dienende ZnO -Vorrat. Er bestand aus einem oder zwei großen Stücken gesinterten (1100°C , 6 h) ZnO -Pulver (Fa. Merck p.a.).

* Herrn K. Fischer, 2. Physikalisches Institut der TH Aachen, danke ich sehr für die Mitteilung seiner Erfahrungen bei der ZnO -Kristallzüchtung.

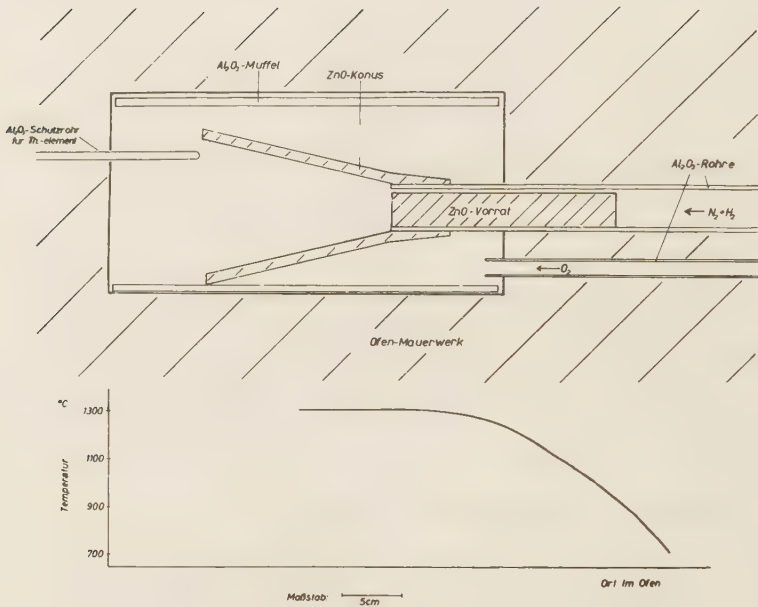
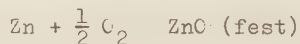


Abb. 8: Anordnung für die Züchtung von ZnC-Kristallen

Durch den angebotenen Wasserstoff wurde dieser ZnC-Vorrat entsprechend der Reaktion



reduziert und das Trägergas (N₂) brachte den entstandenen Zn-Dampf in die Wachstumszone. Dort bildete sich nach der Reaktion



Zinkoxid, das bei geeigneten Strömungsverhältnissen

ZnO-Kristalle bildete. Der zu dieser Reaktion benötigte Sauerstoff wurde durch ein Extra Al_2O_3 -Rohr (s. Abb. 8) in das hintere Ende der Ofenkammer hingeleitet, von wo er sich dann möglichst homogen in der ganzen Ofenkammer ausbreiten sollte. Ein typisches Bild der Wachstumszone (Inneres des ZnO-Trichters) nach 100 h zeigt Abb. 9.



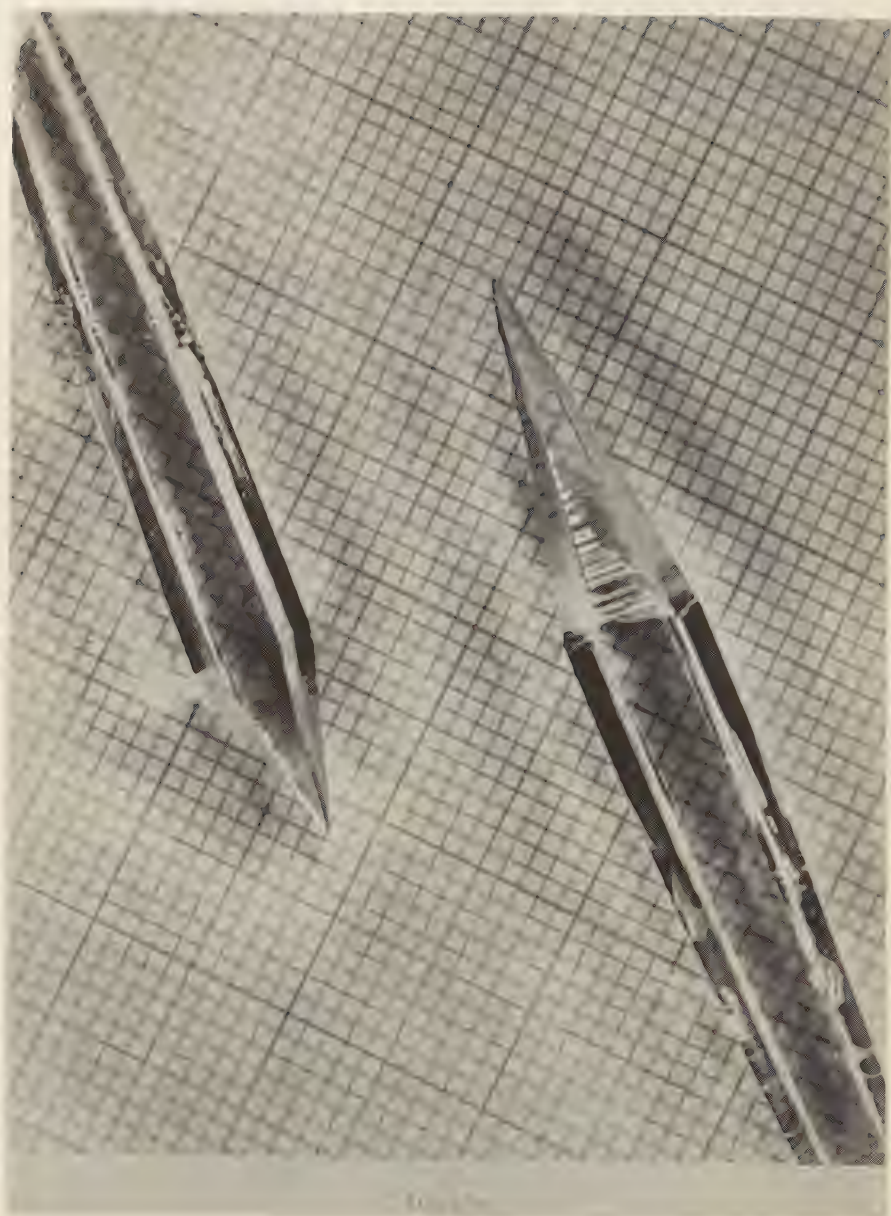
Abb. 9: Bild der Wachstumszone (Inneres des ZnO-Konus) nach 100 h (etwa natürliche Größe).

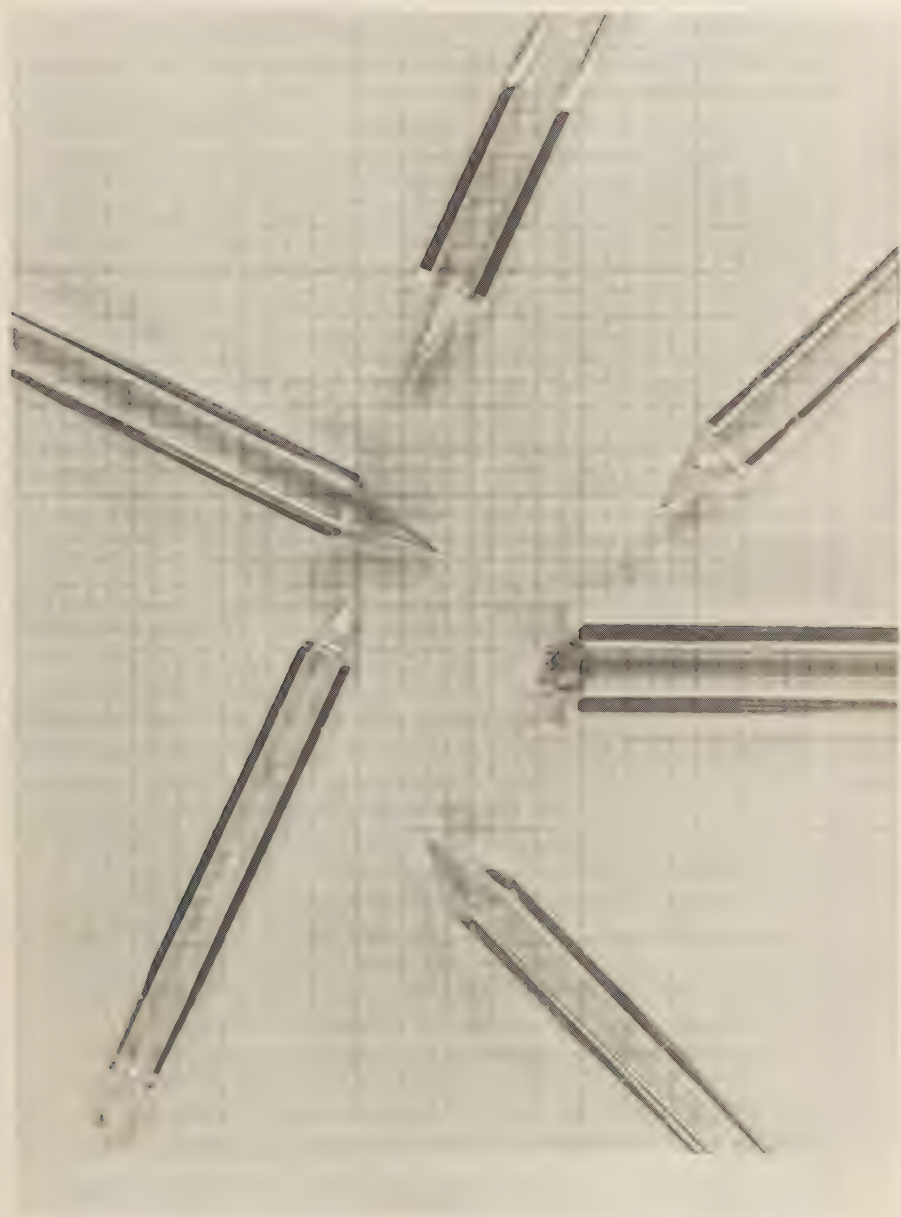
Einige der erhaltenen Kristalle zeigen Abb. 10a und Abb. 10b. Befriedigendes Kristallwachstum erhielt man bei folgenden Bedingungen:

Temperatur im Ofeninnenraum: $1320^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C}$

Gasströme: N_2 : $80 \text{ l/h} \pm 3 \%$ H_2 : $3,2 \text{ l/h} \pm 3 \%$

O_2 : $1,6 \text{ l/h} \pm 3 \%$





Die Gasströme wurden durch zweistufige Reduzierventile (Typ Doppelregulus, Fa. Dräger, Lübeck) eingestellt und mit Hilfe von Durchflußmessern (Rotameter) überwacht. Ihre Konstanz war besser als $\pm 3\%$.

Gewicht des ZnO-Vorrates: 400 g, davon wurden etwa 300 g für die Züchtung verbraucht.

Züchtungsdauer: 150 h

Entfernung des Trichterendes von der vorderen Wand des Ofenraumes: 130 mm

Verwendete Materialien:

Gase: N_2 nachgereinigt (Fa. Linde)

H_2 nachgereinigt (Reinheit 99,99% Fa. Linde)

C_2 (Reinheit 99,5%, Rest N_2 , Fa. Linde)

Keramik : (s.a. Abschn. 4.23)

Alsint (Fa. Haldenwanger): 99,7% Al_2O_3

Verunreinigungen: * Si: 1000 ppm; Mg: 200 ppm

Fe: 60 ppm; Mn: 20 ppm; Cu: 0,4 ppm

Alpor-MG (Fa. Haldenwanger) 99,5% Al_2O_3

Verunreinigungen: Si: 1500 ppm; Fe: 600 ppm;

Mg: 130 ppm; Mn: 15 ppm

Degussit Al 25 (Fa. Degussa): 99,5% Al_2O_3

Verunreinigungen: Si 500 ppm; Mg: 1000 ppm

Na: 1000 ppm; Fe: 500 ppm; Ca: 500 ppm;

Mn: 9 ppm; Cu: 1,6 ppm

Purox (Fa. Morganite): 99,7% Al_2O_3

Verunreinigungen: Si: 500 ppm; Fe: 1000 ppm;

K: 500 ppm; Na: 2000 ppm

Zircoa (Zirconium Corp. of America): 99,0% ZrO_2

Verunreinigungen: Si: 2000 ppm; Ca: 2000 ppm;

Mg: 1000 ppm; Fe: 1000 ppm; Al: 1000 ppm;

Ti: 1000 ppm

Pythagoras (Fa. Haldenwanger): preiswert, enthält jedoch große Mengen Alkalien und andere Elemente (Cu, Mg, Fe), zur Züchtung sauberer Kristalle ungeeignet.

* Die angegebenen Verunreinigungen wurden nach Ergebnissen einer Emissions-Spektralanalyse und Firmenangaben zusammengestellt.

Alle 5 Keramiksorten erreichen in der ZnO-Atmosphäre bei 1300°C lange Standzeiten (ca. 1000 h), Zinkoxid ist jedoch wenig temperaturwechselbeständig und erfordert besonders langsames Abkühlen nach Ende der Züchtung. Über den Einfluß auf die Reinheit der Kristalle s. Abschn. 4.2.3.

Eine gewisse Schwierigkeit bildete zunächst die Herstellung der ZnO-Keramik für die Wachstumszone (ZnO-Trichter) und ihre Verbindung mit dem Al_2O_3 -Rohr. Das Herstellungsrezept soll daher im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben werden.

3.3 Über die Herstellung einer Zinkoxid-Keramik

Ausgangsmaterial war ZnO-Pulver (Fa. Verck, p.a.) mit einer mittleren Korngröße von 1 μ -3 μ ; daraus sollte eine Keramik ohne Zusatz von Bindemitteln (um die hohe Reinheit des ZnO-Pulvers zu erhalten) hergestellt werden.

Das Ausgangsmaterial wurde in ein Quarzrohr gestopft und bei 800°C 120 min gesintert. Man kann es dann leicht aus dem Quarzrohr herausnehmen und in einer Kugelmühle (Fa. Fritsch, Pulverisette mit Achatmahlbecher) zerkleinern. Das gemahlene ZnO wurde dann gesiebt (Maschenweite 0,4 mm), mit 15 Gew.% ungesintertem ZnO-Pulver vermischt und so lange mit entionisiertem Wasser versetzt bis man einen "erdfeuchten" Brei erhielt. Daraus wurde der ZnO-Trichter geformt und mindestens 8 Tage an Luft staubfrei getrocknet. Anschließend vorsichtiger Transport in den Ofen, wo er bei einer Innentemperatur von 700°C 1 h vorgesintert wird. Das obere Ende des Trichters wird dann durch vorsichtiges Schaben an das gewählte Al_2O_3 -Rohr angepaßt. Rohr und Trichter werden dann bei der Züchtungstemperatur (1320°C) zusammengesintert; durch das Schrumpfen des Trichters bildet sich eine mechanisch sehr stabile, gasdichte Verbindung.

3.4 Herstellung von dotierten ZnO-Kristallen

Für verschiedene Untersuchungen im Hause war es wünschenswert dotierte ZnO-Kristalle zu besitzen, so kann durch Dotierung z.B. die elektrische Leitfähigkeit von

$= 10^{+3} \Omega \text{cm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	über	$10^{-2} \Omega \text{cm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	bis	$10^{-11} \Omega \text{cm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
(Ga- bzw. In-dotiert)		(undotiert)		(Li-dotiert)

variiert werden und auch die Lumineszenzeigenschaften (z.B. Thermolumineszenz und Kantenemission s.Abschn.5) sind stark von der Dotierung abhängig.

Als einfachster Weg zur Herstellung dotierter ZnO-Kristalle bot sich folgendes Verfahren an: Die Dotierungselemente werden in Oxidform möglichst homogen unter das Material zur Herstellung des ZnO-Sinterkörpers für das Zn-Angebot gemischt und anschließend zusammengesintert. Dieses Verfahren führte jedoch nur für Li_2O und CuO zu einigermaßen homogen dotierten Kristallen. Bei der Ga- und Mn-Dotierung erhielt man nur im Endstadium der Züchtung dotierte Kristalle, die außerdem sehr inhomogen dotiert waren. Die Gründe dafür sind folgende:

Das Kupferoxid wird gleichmäßig zusammen mit dem ZnO reduziert (s.Abb.11) und das metallische Cu verdampft entsprechend seinem Dampfdruck. Das Li_2O ist im Vergleich zu H_2O (s.Abb.11) sehr stabil ($G_{25^\circ\text{C}}^\circ = 265 \text{ kcal/mol}$), wird also vom H_2 nicht reduziert, besitzt aber selbst einen Dampfdruck (Siedepunkt 1300°C) der hoch genug ist, um ein entsprechendes sehr hohes Li-Angebot in der Wachstumszone zu gewährleisten. MnO und Ga_2O_3 sind dagegen sehr stabile wenig flüchtige Oxide. Sie reichern sich im ZnO-Vorrat an und werden dann erst sehr spät geringfügig angeboten. In diesen Fällen hat sich eine andere Anordnung sehr bewährt. (Abb.12)

Durch Einführung eines weiteren Rohres, in dem das H_2 - und H_2O -Angebot unabhängig vom Hauptstrom geregelt werden kann, wird eine über die ganze Züchtungszeit konstant arbeitende Quelle für das Dotierungselement geschaffen. Die Reaktionen in diesen Quellen sind nicht vollständig verstanden, d.h. wir wissen nicht, ob sich das Angebot über ein flüchtiges Suboxid (wahrscheinlich bei Ga) oder aber über das durch Reduktion entstandene Metall (wahrscheinlich bei Mn) erfolgt.

Im folgenden seien noch einige Bemerkungen zu den Züchtungen für dotierte ZnO-Kristalle gemacht:

Li-dotierte Kristalle:

Unter das Material für den ZnO-Sinterkörper werden 0,05 bzw. bis 0,5 Gew.% LiCl (Fa.Marck, p.a.) gemischt, in ein Quarzrohr gestopft und bei 1000°C 30 min lang gesintert. Die

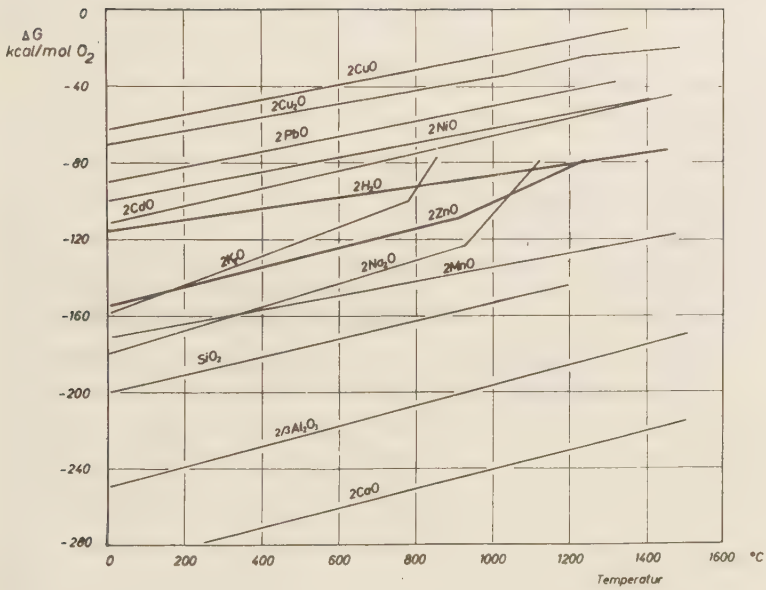


Abb.11: Reaktionsenthalpien für verschiedene Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur (Werte nach 60) und 61)

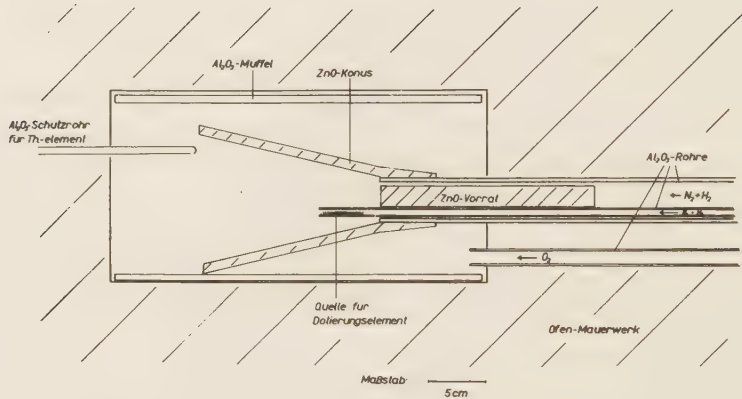


Abb.12: Anordnung zur Herstellung dotierter ZnO-Kristalle

erhaltenen Kristalle sind farblos und sehr hochohmig ($10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die Zahl der plättchenförmigen Kristalle (c-Achse in der Plättchenebene) ist auffällig groß. Bei sehr hohem Li-Angebot (0,5 Gew. % LiOH) sehr schlechtes Kristallwachstum, die Kristalle enthalten bis 60 ppm Li. Nach den Züchtungen mit sehr hohem Li-Angebot ist die ZnO-Keramik der Wachstumszone so stark mit Li angereichert, daß noch einige anschließende Züchtungen ohne weiteres Li-Angebot im Sinterkörper zu Li-dotierten Kristallen führten. Insgesamt wurden durch Li-Dotierung Kristalle mit elektr. Leitfähigkeiten von

$$10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

erhalten.

Cu-dotierte Kristalle:

Unter das Material für den Sinterkörper werden 0,01 Gew.% Cu_2O bis 10 Gew.% Cu_2O zugesetzt und bei 1000°C 1 h gesintert. Je nach Cu-Gehalt sind die Kristalle farblos bis dunkelgrün (s.⁶²⁾), bei sehr hohem Cu-Angebot erhält man sogar braune Kristalle.

Die elektr. Leitfähigkeit variiert von

$$10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1} \leq \sigma \leq 10^{-8} \Omega\text{cm}^{-1}$$

s. auch⁶²⁾); der entsprechende Cu-Gehalt von

$$8 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \leq N_{\text{Cu}} \leq 4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$$

Ga-dotierte Kristalle:

Zuerst wurden Ga-dotierte Kristalle hergestellt, indem das Ausgangsmaterial mit 0,7 Gew.% Ga_2O_3 gemischt und bei 1100°C 1 h gesintert wurde. Die dabei erhaltenen Kristalle waren aber sehr inhomogen. Später wurde dann die Anordnung nach Abb.12 benutzt mit folgenden typischen Bedingungen:

Das extra Innenrohr ragte 40 mm in den Zn-Trichter (Wachstumszone) hinein und enthielt ein Alsint-Schiffchen mit 80 mg Ga_2O_3 , dabei wog der Zn-Vorrat 360 g. Es zeigte sich, daß man am einfachsten befriedigende Wachstumsbedingungen erhält, wenn beide Alsintrohre für die Gasströme parallel geschaltet werden (Gesamtgasströme: $N_2 = 83 \text{ l/h}$, $\text{H}_2 = 3,3 \text{ l/h}$, $\text{O}_2 = 1,6 \text{ l/h}$). Bei einer Züchtungstemperatur von 1320°C zeigten die Kristalle jedoch alle Sprünge (Überschreitung der Löslichkeitsgrenze bei der durch Vorgabe von 1320°C bestimmten Abkühlungsrate?). Nach Absenken der Züchtungstemperatur auf 1240°C wurden keine Sprünge in den Kristallen mehr beobachtet.

Die Leitfähigkeit Ga-dotierter Kristalle konnte im Bereich

$$10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1} \leq \sigma \leq 1 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}^{-1}$$

variiert werden; der entsprechende Ga-Konzentrationsbereich ist dann

$$10^{16} \text{cm}^{-3} \leq N_{\text{Ga}} \leq 1,3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$$

Die Farbe stark Ga-dotierter Kristalle ist tief dunkelblau.

In-dotierte Kristalle:

Das In Angebot erfolgte durch Zumischen von 10% Gew. In_2O_3 unter das Ausgangsmaterial. Die Kristalle erreichten Leitfähigkeiten bis $3 \cdot 10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, waren aber sehr inhomogen. Versuche mit einer Anordnung entsprechend Abb.12 wurden noch nicht unternommen.

Mn-dotierte Kristalle:

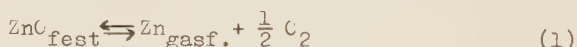
Die Züchtung erfolgte mit einer Anordnung nach Abb.12; mit folgenden typischen Bedingungen:

Temperatur: 1320°C ; Züchtungsdauer 100 h; Angebot: 270 g ZnO und 0,46 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (im Alsintschiffchen) im Dotierungsrohr. Für die Gasströme wurden Züchtungsrohr und Dotierungsrohr parallel geschaltet: N_2 : 80 l/h, H_2 : 3,5 l/h, O_2 : 1,8 l/h. Stark Mn-dotierte Kristalle sind tieforange bis gelblich gefärbt, die elektrische Leitfähigkeit liegt im Bereich 10^{-1} - $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Mn-Gehalte bis 10^{19} Mn-Atome cm^{-3} wurden beobachtet.

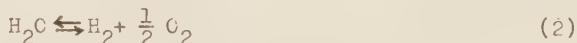
Außerdem wurden noch Versuche zur Herstellung von Cd- und Pb-dotierten Kristallen unternommen (s. Abschn. 4.23).

3.5 Über die Züchtung von ZnO-Kristallen in einem geschlossenen System (Transportverfahren)

In Abb.11 sind neben den Bildungsenthalpien für verschiedene Metalloxide, die wegen Dotierungs- oder Verunreinigungsmöglichkeiten interessant waren, auch diejenigen für ZnO und H_2O eingetragen. Man sieht, daß bei etwa 1200°C die Bildungsenthalpien ΔG° * für die Reaktionen

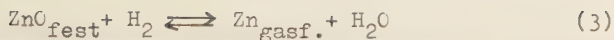


und



gleich werden. Durch Zusammenfassen beider Reaktionen erhält man die Reaktion

* Da die absoluten Werte der thermodynamischen Potentiale unbekannt sind, wählt man einen Standardzustand ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$) auf den alle weiteren Werte der thermodynamischen Größen bezogen werden, die Schreibweise G° soll darauf hinweisen.



und die Reaktionsenthalpie für diese Reaktionen ergibt sich als Differenz der Bildungsenthalpien von (1) und (2). Andererseits sind die Partialdrücke in der Reaktion (3) mit der Reaktionsenthalpie verknüpft durch

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ZnO}}^{\circ} = -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{Zn}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$\Delta G^{\circ} \approx 0$ bedeutet dann, daß die Reaktion (3) nicht in eine extreme Gleichgewichtslage zugunsten der einen Reaktionsseite verschoben ist. Werden also ZnO und H_2 in einen geschlossenen Reaktionsraum gebracht, der auf ca. 1200°C erhitzt wird, und sorgt man durch ein Temperaturgefälle für eine entsprechende Partialdruckdifferenz an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes, so sind alle Voraussetzungen für einen Materialtransport erfüllt⁶³⁾.

Ein Schema der benutzten Anordnung zeigt Abb.13.

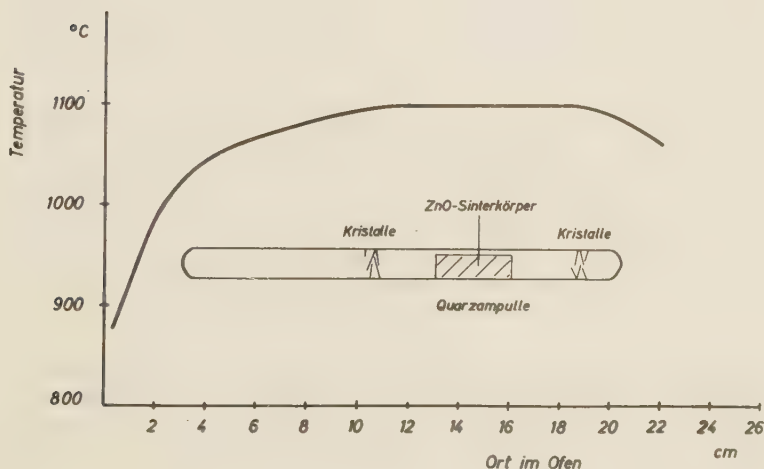


Abb.13: Anordnung für Züchtung von ZnO-Kristallen nach dem Transportverfahren

Gewählte Temperatur und des Temperaturgefälle können aus Abb.13 abgelesen werden. Weitere Angaben über die experimentelle Anordnung sind:

Ampullenquerschnitt: 10 mm

Ampullenlänge: 170 mm

Gewicht des ZnO-Sinterkörpers: 6 g

Gasfüllung: 700 Torr H_2 bei $25^\circ C$

Dauer des Versuches: 26 h

Das Ergebnis waren nadelförmige ZnO-Kristalle bis 6 mm Länge bei einem Querschnitt von 0,1 - 0,2 mm.

Weitere Versuche durch Veränderung von T, p_{H_2} und der Ampullengeometrie zu einer Optimierung des Verfahrens zu kommen, wurden bisher nicht gemacht.

Das Verfahren scheint aber wegen folgender Eigenschaften Aufmerksamkeit zu verdienen:

- a) Es ist ein abgeschlossenes Verfahren und daher relativ unempfindlich gegen Störungen durch die Umgebung.
- b) die Züchtungstemperatur ist niedrig ($1100^\circ C$).
- c) Als Reaktionsraum kann SiO_2 verwendet werden, das es in sehr hohen Reinheitsgraden zu kaufen gibt; die Gefahr des Einschleppens von Verunreinigungen durch die Umgebung ist daher klein.
- d) Da der ZnO-Vorrat fast vollständig in Kristalle umgesetzt oder aber wieder verwendet werden kann, lohnt es sich evtl. für das Ausgangsmaterial ein aufwendiges chemisches Reinigungsverfahren anzustreben, evtl. können so sauberere ZnO-Kristalle erhalten werden.
- e) Das Verfahren ist sehr einfach und leicht durchzuführen und erfordert keinen großen technischen Aufwand.

Versuche mit Cl_2 (bzw. $ZnCl_2$) als Transportmittel führten bei uns zu keinen makroskopischen Kristallen; Erfolge mit Cl_2 und HCl als Transportmittel berichten jedoch⁶⁴⁾, ihre erreichte Kristallgröße lag bei 1 mm Länge und 0,3 mm Querschnitt.

4. Analyse und Eigenschaften der gezüchteten Zn(-Kristalle

4.1 Größe und Form der Kristalle

Mit dem in Abschn.3.2 beschriebenen Verfahren wurden Kristalle von max. 80 mm Länge und max. 8 mm Durchmesser erhalten, im Mittel war ihre Größe jedoch 2 mm im Querschnitt bei 20 mm Länge (s.Abb.10). Die größte Zahl der Kristalle hatte die Form von sechseckigen Nadeln, deren seitliche Begrenzungsflächen spiegelnd glatt, jedoch nicht völlig eben (konkav) sind. Die Indizierung der Seitenflächen wird mit $10\bar{1}0$ ⁶⁵⁾ aber auch mit $1\bar{2}10$ ⁴⁴⁾ angegeben. Die Kristalle sind mit dem einen Ende an der Trichterwand oder einem anderen polykristallinen Keim angewachsen, das andere Ende wird von einer Deckpyramide abgeschlossen, die eine verschiedene Stellung zu den Seitenflächen haben kann, $10\bar{1}1$ oder $1\bar{1}21$, s.a. Abb.14. Neben diesen bleistiftförmigen Kristallen wurden jedoch viele Sonderformen beobachtet, besonders hervorgehoben seien:

- a) Plättchen mit der c-Achse in der Plättchenebene (Dimension $2 \times 10 \times 0,2$ mm).
- b) Nadelförmige Kristalle mit dreieckigem Querschnitt und ebenen Endflächen (Dreieckskantenlänge 2 mm, Länge 10-20 mm). Diese Kristalle wurden besonders häufig bei sehr starken Übersättigungen (hohe Wachstumsgeschwindigkeiten) und bei Cu-Dotierung beobachtet.
- c) Bleistiftförmige Kristalle, deren Endfläche nicht aus den in Abb.14 gezeigten Endpyramiden, sondern aus flachen Pyramidenstümpfen (Endfläche 0001) bestehen. Kristalle dieser Art treten besonders häufig bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Trärgases auf.

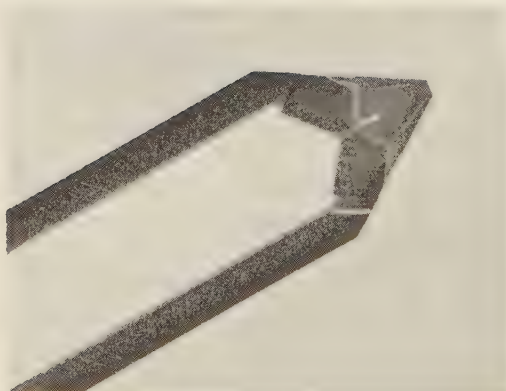
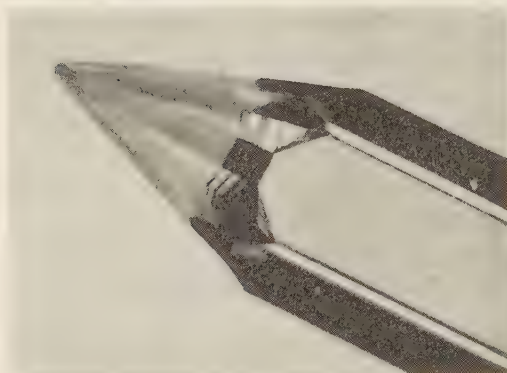
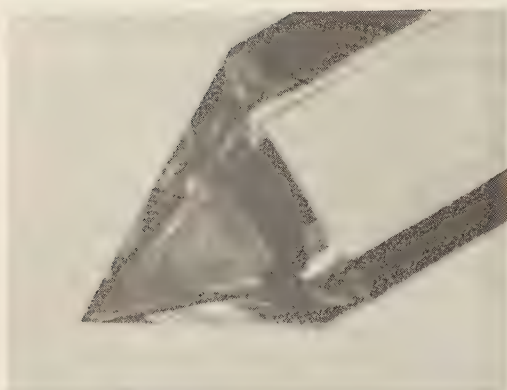


Abb.14:

ZnO-Kristalle mit
verschiedener Stellung der Deckpyramide

4.2 Chemische Verunreinigungen

4.2.1 Überblick über mögliche Analysemethoden

Die moderne Spurenanalyse kennt eine Vielzahl von sehr empfindlichen Methoden (s.z.B.⁶⁶), deren Eignung für eine spezielle Substanz aber stets genau diskutiert und geprüft werden muß. Die Nachweisgrenzen für 100 mg schwere ZnO-Kristalle einiger Analysemöglichkeiten zeigt Tab.1.

Analysemethode					
Element	Spektral-analyse (n. Harvey)	AAS	Neutronen-aktivierung (einfach)	Massen-spektrum	Pulspolaro-graphie
Li	65	0,03			
Na	2600	0,02	1		
K		0,02	100		
Mg	0,5	0,06			
Ca		0,3			
Sr		0,3			
Ba		3			
V		1			
Cr		0,3			
Mn	5,5	0,3	10		
Fe	25	0,8			
Co	3,2	1		0,01 ppm	
Ni	3	2			
Cu	0,25	0,1	1000		0,05
Cd	25	0,1			
Al	12	7	5	1 ppm	
Ga	23	2			0,05
In	16	2			
Si	5	7			
Sn	8	4			
Pb	13	0,4			
P	450				
As	250	5	100	alle Elemente	
Sb	88	5			
S					
Te	120				
Cl					
Zr	15	100			

Tabelle 1: Nachweisgrenze (in ppm) einiger Analyseverfahren für 100 mg schwere ZnO-Kristalle (Einzelheiten siehe Text).

Im einzelnen muß zu den Zahlen in Tab.1 bemerkt werden:

- a) Die Werte für die Emissionsspektralanalyse beziehen sich auf die Möglichkeiten der Anordnung im Forschungslaboratorium der Siemens AG in Erlangen.
- b) Die Angaben für die Atomabsorptions- und Flammenphotometrie beziehen sich auf das Gerät Perkin-Elmer Model 303 in der von uns im Institut aufgestellten Anordnung. Dabei ist zu beachten, daß die Nachweisgrenzen sich schon auf den Gehalt im ZnO-Kristall beziehen und nicht auf die bei dieser Methode verwendeten Lösungen; bei der Umrechnung wurden die erforderliche Lösungsmenge bei maximalem Feststoffgehalt der Lösung und vorgegebener Ansaugrate berücksichtigt.
- c) Die Werte für die Neutronenaktivierungsanalyse beziehen sich auf die einfachste Möglichkeit ohne Abtrennung der Zn-Matrix⁶⁷⁾. Die Nachweisgrenzen können aber bei gleichzeitiger Anwendung eines chemischen Trennungsganges mindestens um 3-4 Größenordnungen verbessert werden⁶⁸⁾. Leider ist das radiochemische Arbeiten außerordentlich aufwendig und kostspielig, so daß auf diese Möglichkeit verzichtet wurde.
- d) Zu den Nachweisgrenzen einer Massenspektrometeranalyse siehe⁶⁶⁾⁶⁹⁾ und⁷⁰⁾.
- e) Für die Möglichkeiten der Polarographie siehe⁶⁶⁾, die angegebenen Werte nach⁷¹⁾.

4.22 Analyse undotierter ZnO-Kristalle

Um einen ersten Überblick über die Verunreinigungen in den gezüchteten ZnO-Kristallen zu erhalten, wurde zunächst auf die Emissionsspektralanalyse * zurückgegriffen. (s. Tabelle 2). Es zeigte sich aber schon nach den ersten Züchtungen, daß die Kristalle relativ sauber waren und die Konzentrationen aller Elemente unterhalb oder an der Nachweisgrenze des benutzten spektralanalytischen Verfahrens lagen. Um zu sehen, für welche Elemente es besonders wichtig ist, ein anderes Analysenver-

* Fr. Engel und Frau Albrecht vom Forschungslaboratorium der Siemens AG in Erlangen danken wir sehr für die Ausführung aller in dieser Arbeit erwähnten Emissionsspektralanalysen

Analysenmethode				
Element	Spektral-analyse (n.Härter)	Massen-spektrum.	Qual.Spekt-ranalyse	AAS (i.Häute)
Li	<< 65			<< 0,03
Na	<< 2600	< 0,2	+	0,2 - 1
K		< 6	+	0,03 - 0,1
Mg	<< 0,5			<< 0,1
Ca				<< 0,3
Sr				≈ 0,6
Ba				
V		5	+	
Cr		< 5	+	<< 4
Mn	<< 5,5			<< 0,3
Fe	<< 75	< 5		< 1
Co	<< 3			<< 1,4
Ni	<< 3			<< 2
Cu	<< 0,25		+	<< 0,4
Cd	<< 25			<< 0,1
Al	< 12			<< 7
Ga	<< 23			<< 2
In	<< 16			<< 2
Si	< 5	< 2	+	<< 7
Sn	< 8			
Pb	<< 13		+	<< 0,4
P	<< 450			
As	<< 250			
Sb	<< 88			
S				
Te	<< 120			
Cl				
Zr	<< 15			

Tabelle II: Analysen undotierter ZnO-Kristalle nach verschiedenen Analysenverfahren (Angaben in ppm)
Zeichenerklärung:

: unterhalb der Nachweisgrenze

: Element nachgewiesen mit oberster Grenze a

+ : Element im Bereich 1 - 10 ppm nachgewiesen
Fehlerfaktor für alle Angaben: 2^{+1} (außer Atomabsorption)

fahren anzustreben, wurden eine halbquantitative Massenspektrometeranalyse* und eine empfindlichere qualitative Spektralanalyse gemacht.**

Die geringe Zahl der nachgewiesenen Elemente und die Möglichkeiten der Atomabsorptionsanalyse in Verbindung mit der Flammenphotometrie für diese Elemente ließen hoffen, mit Hilfe dieses Verfahrens ohne einen größeren Aufwand, wie es z.B. eine genaue quantitative Massenspektrometeranalyse oder eine Aktivierungsanalyse mit chemischen Trennungsgang dargestellt hätten, weiter zu kommen. Dabei zeigte es sich bald, daß verschiedene Laboratorien (Applikationslabor der Fa. Perkin-Elmer, Application Laboratory PTY.Ltd., Mineralogisches Institut Erlangen und Forschungslaboratorium der Siemens AG Erlangen) sehr verschiedene Ergebnisse sogar an dem gleichen Kristall erhielten. Es war außerordentlich mühevoll und zeitraubend, dann später die widersprüchlichen Ergebnisse zu diskutieren und die Unterschiede zu klären. Daher wurde im Institut eine eigene Atomabsorptionsanlage installiert (Perkin-Elmer Modell 3C3). Eine mit dieser Anlage erhaltene typische Analyse wird in Tabelle II den Ergebnissen der anderen Analysenverfahren gegenübergestellt. Der Ausdruck "typische Analyse" bezieht sich darauf, daß sich die Werte hier auf verschiedene Kristalle beziehen, da bei der Verwendung nur eines Kristalls wegen der erforderlichen Lösungsmenge die angegebenen Nachweisgrenzen nicht erreicht worden wären. Für die Konzentrationen der Mn^{2+} -, Fe^{3+} - und Li^{2+} -Ionen in den ZnO-Kristallen werden die Werte von Tabelle II zusätzlich dadurch bestätigt, daß kein ESR-Signal für diese Ionen beobachtet werden konnte; die Empfindlichkeit der ESR-Messung lag bei etwa 0,1 ppm ***

* Herrn Prof.Dr.Hintenberger vom Otto-Hahn-Institut der MPG, Mainz, danken wir sehr für die Massenspektrometeranalyse.

** Dem Institut für Spektrochemie und Angew.Spektroskopie, Dortmund, danken wir für diese Analyse.

*** Herrn Dr.C.Schirmer vom Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg, danken wir für diese Mitteilung.

Die Übereinstimmung der Werte in Tab.II muß unter Berücksichtigung der Fehlerfaktoren und der Nachweisgrenzen der einzelnen Verfahren als befriedigend angesehen werden.

Unbefriedigend ist die Analysensituation jedoch in den folgenden Punkten:

- a. Es gibt keine Angaben über die Konzentration fremder Anionen, wie z.B. S und Cl.
- b. Es gibt keine Angaben über den Gehalt der Kristalle an H_2 , H_2 , CC_2 , CC und evtl. auch H_2C .
- c. Gerade die Nachweisgrenzen für aus der Keramik und der Ofenatmosphäre kommende Verunreinigungen wie Al (7 ppm) und Si (7 ppm) sind sehr schlecht.
- d. Die Atomabsorptionsmethode ist für die Herstellung einer empfindlichen Übersichtsanalyse ungeeignet, da bei jeder Messung nur immer 1 Element bestimmt werden kann; für diesen Zweck sollte die Möglichkeit der Benutzung eines Festkörpermessenspektrometers geschaffen werden.

4.23 Quellen für Verunreinigungen in den gezüchteten ZnO-Kristallen

Für die Herkunft der chemischen Verunreinigungen in den Kristallen kommen folgende Quellen infrage:

- a. Das als Ausgangsmaterial verwendete ZnO-Pulver
- b. Die Keramik des Züchtungsrohres
- c. Die Keramik der umgebenden Ofenwände.

Zu a: Ausgangsmaterialien

Ein Vergleich von ZnO-Pulvern verschiedener Herkunft zeigt Tabelle III.

Es wurden mehrere Züchtungen mit ZnO-Pulvern der Firma Spex und New Jersey Zinc Company (SF 500) als Ausgangsmaterial durchgeführt, ein systematischer Unterschied zu den normalerweise mit ZnO-Pulver der Fa.Merck durchgeführten Züchtungen wurde nicht gefunden.

Beim Vergleich von Tab.II mit Tab.III fällt auf, daß bei der Züchtung ein erheblicher Reinigungseffekt auftritt, so sind z.B. die Elemente: Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Cd, Al, Si und Pb in deutlich geringerer Konzentration in den Kristallen als im Ausgangspulver zu finden. Diese Destillationswirkung

Element	Hersteller								
	Merck	Koch- Light	Johns- Matth.	St. Joe Lead	Spess	N.J. Zinc	ESPI	Eagle Picher	Riedel Haen
Li	<Q03								
Na	50	1	<1			3			
K	5	1							
Mg	5	Q5	1	<1		<1			
Ca	10	Q5	1	1		10			100
Sr									
Ba									
V									
Cr	<4				10				
Mn	50	Q3	<1	<2		1			
Fe		<Q8	3	1	30	1-5	1	8	5
Co									
Ni		2		8		10			
Cu	5	1-10	<1	<1	1-5	<1			
Cd	5	Q1		3		5	3	60	
Al	10-40	20	<1		1-5	10			
Ga									
In									
Si		7	2	3	1-5	3			
Sn							Q1		
Pb	100	4		7		8	5-10	300	100
P	5								5
As	1					Q1	Q05		1
Sb									
S	100			10		40		50	100
Te									
Cl	10					10		300	10
Zr									
Preis pro kg	11,-		135,-	1100,-		330,-	40,-	1100,-	11,-

Tabelle III: Reinheit (in ppm) verschiedener ZnO-Pulver
(Alle Werte sind Herstellerangaben, nur bei dem hauptsächlich verwendeten Pulver der Fa. Merck sind in der 2. Reihe von uns gefundene Werte (Atomabsorption und Spektralanalyse eingetragen)

tritt jedoch nur auf, wenn bei der Züchtung der ZnO-Vorrat nicht völlig verbraucht wird und dieser ZnO-Vorrat vorher möglichst aus einem oder zwei größeren Stücken bestand. Durch Zugabe von CdO und PbO in das Ausgangsmaterial konnte nachgewiesen werden, daß für die beiden Elemente Pb und Cd ein Konzentrationsunterschied von 2-3 Größenordnungen zwischen Ausgangsmaterial und Kristall besteht (s.auch Abschn. 3.4)

Zu b: Keramik des Züchtungsrohres

Das Züchtungsrohr besteht aus möglichst reiner Al_2O_3 -Keramik, deren Verunreinigungen (je nach Hersteller) schon in Abschn. 3.2 mitgeteilt wurden. Die Verwendung von Al_2O_3 -Rohren verschiedener Hersteller brachte keinen Unterschied in den Verunreinigungen der Kristalle. Ein Unterschied bei der Verwendung eines ZrO_2 -Rohres konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

Zu c: Keramik der Ofenwände

Der Innenraum des benutzten Kammerofens wurde mit einer Al_2O_3 -Muffel ausgekleidet, die jedoch von dem bei der Züchtung entstehenden Wasserdampf angegriffen wird; hierin ist offensichtlich eine starke Quelle für Al und Si zu suchen, da Kristalle, die an den äußeren Rändern des ZnO-Trichters oder in der Nähe des Thermoelementenschutzrohres wuchsen, einen hohen Al- (bis 20 ppm) und Si-Gehalt (8-20 ppm) zeigten. Die Verwendung einer selbst hergestellten ZnO-Keramik war erfolglos, da die Heizelemente davon stark angegriffen wurden.

4.3 Elektrische und optische Eigenschaften der ZnO-Kristalle

Diese Eigenschaften sollen hier nur soweit kurz mitgeteilt werden, als sie für die Charakterisierung der gezüchteten Kristalle evtl. von Bedeutung sind.

Die elektr.Leitfähigkeit undotierter ZnO-Kristalle liegt im Bereich $10^{-1} \Omega \text{cm}^{-1} \geq \sigma \geq 10^{-2} \Omega \text{cm}^{-1}$ und ließ sich durch eine nachträgliche Temperung sowohl in einer O_2 -Atmosphäre (1-10 atü, 900°C, 10 h) als auch in einer Ar-Atmosphäre (1 atm, 1000°C, 14 h) nicht wesentlich (Faktor 2) beeinflussen.

Die Hallbeweglichkeit undotierter Kristalle betrug bei Zimmer-

temperatur $200-220 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vsec}}$. Sie liegt damit etwas höher als die von Bogner (s.⁷²) an den von ihm¹⁷) gezüchteten Kristallen gefundene Beweglichkeit von $150 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vsec}}$. Ob dieser Unterschied ein Beweis für den geringeren Störstellengehalt der von uns gezüchteten Kristalle ist, werden erst Messungen der Hallbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen zeigen, da bei Zimmertemperatur die Beweglichkeit der Ladungsträger fast vollständig durch die Streuung an thermisch angeregten Gitterschwingungen bestimmt wird (s.⁷³). Benutzt man einen Wert von $220 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vsec}}$ für die Hallbeweglichkeit, so erhält man daraus für undotierte Kristalle eine Ladungsträgerkonzentration von

$$3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3} \leq n \leq 3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$$

Da die Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen hin abnimmt, darf man annehmen, daß alle Donatoren ionisiert sind und man würde deren Konzentration mit

$$0,01 \text{ ppm} \leq n_D \leq 0,1 \text{ ppm}$$

angeben. Nun wissen wir aber, daß die undotierten Kristalle etwa eine Größenordnung mehr Akzeptoren (Na-Konzentration: 0,2 - 1 ppm) enthalten. Wir müssen also annehmen, daß die elektr. Leitfähigkeit der undotierten Kristalle durch Kompensation im Ladungsgleichgewicht zwischen Donatoren und Akzeptoren erzeugt wird. Die dabei geforderte Donatorenkonzentration im ppm Bereich wäre z.B. für Al nicht unvernünftig.

Von den optischen Eigenschaften ist die Lumineszenz der Kristalle empfindlich vom Störstellengehalt der Kristalle abhängig und kann in gewissem Ausmaß zur Charakterisierung der Kristalle (s. auch Abschn.5) benutzt werden. Die Gleichgewichts-Lumineszenz von ZnO-Kristallen läßt sich grob in eine im nahen UV gelegene und eine breite grüne Bande einteilen (s.z.B.⁷⁴) und⁷⁵). Inwieweit die im UV bei tiefer Temperatur zu beobachtenden Lumineszenzlinien für bestimmte Störstellen charakteristisch sind, wird in Abschn.5 untersucht. Als Ursache der grünen Lumineszenz wurde eine Eigenfehlstelle (Sauerstoff-lücke, s.z.B.⁷⁶) und⁷⁷) diskutiert, eine neuere Arbeit⁷⁸) legt jedoch den Zusammenhang mit einem Cu-Zentrum nahe.

qualitativ ist die grüne Lumineszenz der von uns gezüchteten Kristalle viel schwächer als die der nach¹⁷⁾ gezüchteten Kristalle; ein Vergleich der entsprechenden Cu-Konzentrationen ergibt für unsere Kristalle Cu 0,3 ppm gegenüber 5 ppm der Kristalle nach¹⁷⁾. Das scheint zunächst die Deutung der grünen Lumineszenz im Rahmen eines Cu-Zentrums zu stützen, dagegen wurde eine Steigerung der grünen Lumineszenz bei Cu-dotierten Kristallen nicht beobachtet. Bei einem genauen Vergleich muß aber wohl die Leitfähigkeitsänderung Cu-dotierter Kristalle berücksichtigt werden. Abschließend sei noch bemerkt, daß unsere undotierten Kristalle nach Anregung bei 90°K fast keine Thermolumineszenz zeigen.

4.4 Zur Stöchiometrie der gezüchteten ZnO-Kristalle

Im Abschn. 4.2 wurde versucht einen Überblick über den Störstellengehalt der gezüchteten ZnO-Kristalle zu geben, der durch den Einbau von Fremdatomen bestimmt wird. Neben diesen Fremdstörstellen muß aber auch mit der Anwesenheit von Eigenstörstellen gerechnet werden (76) 77) 72) 79)). Prinzipiell gibt es im ZnO die folgenden Möglichkeiten für Eigenstörstellen:

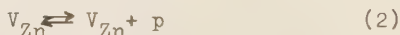
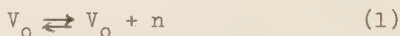
- a) Leerstellen (V_{Zn} = Zinklücke und V_O = Sauerstofflücke)
- b) Zwischengitteratome (Zn_t = Zinkatom auf Zwischengitterplatz, O_t = Sauerstoffatom auf Zwischengitterplatz)
- c) Antistruktur (C_{Zn} = Sauerstoffatom auf Zinkplatz und Zn_O = Zinkatom auf Sauerstoffplatz)
- d) Assoziate zwischen den verschiedenen unter a - c aufgeführten Eigenstörstellen.

Allgemein können alle aufgeführten Möglichkeiten für Eigenstörstellen gleichzeitig auftreten, obwohl ein bestimmter Fehlordnungstyp dominieren wird. Im folgenden sollen ausgeschlossen werden:

1. Assoziate: wegen der geringen Konzentration der Eigenstörstellen
2. Antistruktur: wegen der verschiedenen Elektronegativität von Zink und Sauerstoff.

3. Zwischengitteratome: für Sauerstoff wegen der relativen Größe des Sauerstoffatoms (bzw. -Ions) im Vergleich zu den Platzverhältnissen im Zwischengitter; für Zink sollte bei kleinen Zn-Dampfdrücken die Konzentration der Zwischengitterzinkatome klein sein wegen der großen Diffusionskonstante von Zink im Zwischengitter (für eine numerische Abschätzung s.⁷⁹⁾).

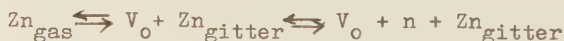
Dann ist im reinen ZnO eine Fehlordnung nach a. (Schottky-Fehlordnung) dominierend. Die vorhandenen gegenüber dem Gitter neutralen Leerstellen haben entweder den Charakter eines Donators (Sauerstofflücke) oder eines Akzeptors (Zinklücke)



Der Gleichgewichtszustand eines ZnO-Kristalls mit seiner Umgebung (Zinkdampfdruck p_{Zn}) wird dann durch die folgenden 4 Gleichungen beschrieben (dabei wurde die Temperatur so hoch gewählt, daß sowohl die Sauerstofflücken als auch die Zinklücken nach (1) bzw. (2) als vollständig ionisiert angesehen werden können):

$$[V_O] \cdot n = K_1 p_{Zn} \quad (I)$$

entsprechend der Reaktion



$$n \cdot p = K \quad (II)$$

entsprechend der Reaktion



$$[V_O] \cdot [V'_{Zn}] = K_S' = \frac{K_S}{K_1} \quad (III)$$

entsprechend der Reaktion



$$[V_O] + p = [V'_{Zn}] + n \quad (IV)$$

(Neutralitätsbedingung)

Das sind 4 Gleichungen mit den 6 Variablen V_O (Konzentration der ionisierten Sauerstofflücken), V_{Zn} (Konzentration der ionisierten Zinklücken), p (Defektelektronenkonzentration), n (Elektronenkonzentration, p_{Zn} (Zinkdampfdruck in der Umgebung) und T (Temperatur). Das System besitzt daher zwei Freiheitsgrade, z.B. p_{Zn} und T . Für konstantes T ($1100^\circ K$) gibt Abb.15 eine angenäherte Lösung des Gleichungssystems (I) - (IV), dabei wurden für die beiden Parameter K_i und K_S die folgenden Werte gewählt (s.⁷⁹)

$$K_i = 10^{29} \text{cm}^{-6}$$

$$K_S = 10^{33} \text{cm}^{-6}$$

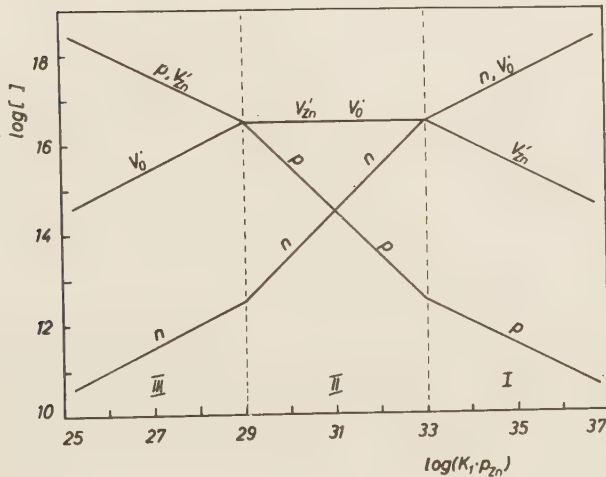


Abb.15: Eigenfehlordnung von ZnO in Abhängigkeit vom Zn-Dampfdruck der Umgebung (Temperatur $1100^\circ K$, $K_i = 10^{29} \text{cm}^{-6}$, $K_S = 10^{33} \text{cm}^{-6}$)

Für die einzelnen Bereiche der Abb.15 gelten folgende Näherungen:

I: p_{Zn} groß, in der Neutralitätsbedingung (Gl.(IV)) sind n und $[V_o']$ bestimmend

$$[V_o'] = n \sim p_{Zn}^{1/2}$$

p und $[V_{Zn}']$ nach (II) und (III)

II: da $K_S' \gg K_i$ nun Gleichung (III) in der Neutralitätsbedingung bestimmend

$$[V_o'] = [V_{Zn}'] = K_S'^{1/2}$$

aus (I) folgt $n \sim p_{Zn}$ und aus (II) $p \sim p_{Zn}^{-1}$

III: h und $[V_{Zn}']$ in der Neutralitätsbedingung bestimmend

$$p = [V_{Zn}'] \sim p_{Zn}^{-1/2}$$

n aus (II) mit $n \sim p_{Zn}^{1/2}$, $[V_o']$ nach (III).

Der in Abschn. 4.3 geschilderte experimentelle Befund, daß nach einer Temperung mit erhöhtem Sauerstoffdruck keine Leitfähigkeitsänderung beobachtet wird, läßt sich mit diesem einfachen Modell nicht erklären, hier fällt die Elektronenkonzentration immer mit wachsendem Sauerstoffdruck (fallender p_{Zn}). Daher wird das Modell durch Einführen einer zusätzlichen Donatorkonzentration ($F_{M \text{ tot}} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad 10 \text{ ppm}$) erweitert. Diese Fremddonatoren mögen sich im Halbleiter befinden, ohne mit der Gasphase ausgetauscht werden zu können (d.h. kein Gleichgewicht zwischen ihnen und der umgebenden Gasphase). Die Gleichgewichtstemperatur sei wieder so hoch, daß sowohl alle Leerstellen als auch die Fremddonatoren vollständig ionisiert sind. Dieses Gleichgewicht wird dann beschrieben durch

$$n \cdot [V_o'] = K_L p_{Zn} \quad (Ia)$$

$$n \cdot p = K_i \quad (IIa)$$

$$[V_o'] \cdot [V_{Zn}'] = K_S \quad (IIIa)$$

$$[F_M'] = [F_M]_{\text{total}} = \text{const} \quad (IVa)$$

$$n + [V_{Zn}'] = p + [V_o'] + [F_M'] \quad (Va)$$

Eine der Abb.15 entsprechende Näherungslösung für dieses Gleichungssystem zeigt Abb.16. Für die einzelnen Bereiche in Abb.16 gelten folgende Näherungen:

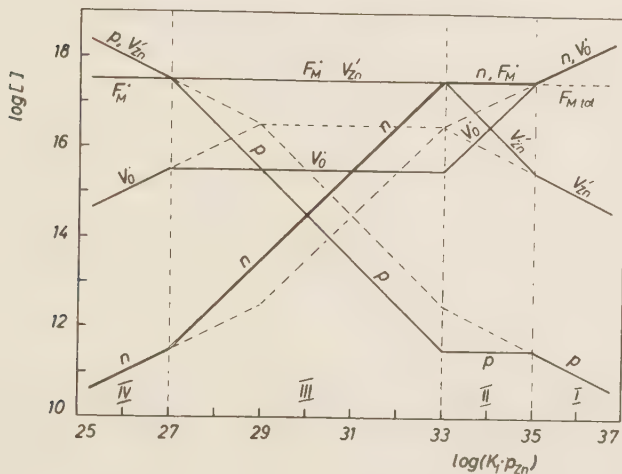


Abb.16: Eigenfehlordnung von ZnO in Abhängigkeit vom Zn-Dampfdruck der Umgebung bei einem Donatorgehalt von

$$\begin{aligned} [F_M]_{\text{tot}} &= 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ (Temperatur } 1100^\circ \text{K,} \\ K_i &= 10^{29} \text{ cm}^{-6}, K_S = 10^{33} \text{ cm}^{-6}). \end{aligned}$$

Für die einzelnen Bereiche in Abb.16 gelten folgende Näherungen:

I: p_{Zn} groß, in der Neutralitätsbedingung $(V_a) n$ und V_o bestimmend, daher

$$n = [V_o] \sim p_{Zn}^{1/2}$$

nach (IIIa) $[V_{Zn}'] \sim p_{Zn}^{-1/2}$,

nach (IIa) $p \sim p_{Zn}^{-1/2}$

II: in (Va) n und $[F_M]$ bestimmend (Gebiet der gesteuerten elektronischen Eigenfehlordnung)

$$n = [F_M] = \text{const}$$

$$p = \text{const}$$

$$[V_O] \sim p_{Zn}$$

$$[V_{Zn}'] \sim p_{Zn}^{-1}$$

III: in (Va) $[F_M]$ und $[V'_{Zn}]$ bestimmend (Gebiet der atomaren gesteuerten Eigenfehlordnung)

$$[F_M] = [V'_{Zn}] = \text{const}$$

$$V_O = \text{const}$$

$$n \sim p_{Zn}^{-1}$$

$$p \sim p_{Zn}$$

IV: in (Va) p und $[V'_{Zn}]$ bestimmend

$$[V'_{Zn}] = p \sim p_{Zn}^{-1/2}$$

$$V_O \sim p_{Zn}^{1/2}$$

$$n \sim p_{Zn}^{1/2}$$

Schon in diesem einfachen Modell existiert ein Bereich (II), in dem die elektronische Leitfähigkeit nicht mehr vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre abhängt. Ob das oben beschriebene Gleichgewicht jedoch quantitativ schon auf die Eigenschaften bei Zimmertemperatur der von uns gezüchteten ZnO-Kristalle angewendet werden kann, erscheint zweifelhaft, da es sich hier

1. um ein Gleichgewicht bei relativ hohen Temperaturen handelt
2. keine Akzeptoren berücksichtigt wurden (nach Abschn. 4.2 gibt es in den ZnO-Kristallen ca. 1 ppm Na-Atome $4 \cdot 10^{16}$ Na-Atome cm^{-3})
3. die Möglichkeit zweifach geladener Leerstellen nicht berücksichtigt wurde
4. die Konstante K_S , nur sehr ungenau bekannt ist.

Aus der Abb.16 erkennt man jedoch, daß sich je nach Störstellengehalt, Behandlungs- oder Herstellungstemperatur und Behandlungs- oder Herstellungspartialdruck p_{Zn} eine bestimmte Abweichung von der Stöchiometrie $\delta S = \frac{[V'_{Zn}] - [V_O]}{N}$ ($N = \text{ZnO-Moleküle pro cm}^3 = 4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) einstellen wird.

Wendet man das oben beschriebene Modell trotz aller Bedenken einmal auf die von uns gezüchteten ZnO-Kristalle an, so scheint bei den von uns gezüchteten undotierten Kristallen mit einer Elektronenkonzentration von $10^{+16} \text{ cm}^{-3} \leq n \leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ die Abweichung von der Stöchiometrie $\sqrt{< 10^{-6}}$ zu sein.

Eine genauere und verlässlichere Aussage wird man erst erhalten, wenn man neben der elektrischen Leitfähigkeit auch andere Eigenschaften der Kristalle findet, die in eindeutiger Weise von der Leerstellenkonzentration in den Kristallen abhängen. Daher sollen im folgenden noch einmal die experimentellen Tatsachen kritisch besprochen werden, die bisher zu einer Aussage über die Stöchiometrie von ZnO-Kristallen führten:

- a) Die elektrische Leitfähigkeit undotierter ZnO-Kristalle lag bei Bogner⁷²⁾ im Bereich $0,1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und erniedrigte sich bei nachträglicher Sauerstoffbehandlung (20 atm O_2 , 1100°K, 360 h) auf $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Gesteht man auf Grund anderer Herstellungsbedingungen (höherer Zn-Druck) diesen Kristallen eine größere Abweichung von der Stöchiometrie zu, wäre dieser Befund im Rahmen des der Abb.16 zu Grunde liegenden Modells möglich (Bereich I). Die von uns gezüchteten Kristalle liegen aber schon im Bereich II, daher sind Aussagen über die Stöchiometrie dieser Kristalle aus der elektrischen Leitfähigkeit bei höheren Sauerstoffdrucken nicht zu erwarten. Ob man die früher aufgetretenen Schwierigkeiten bei Zn-Dampfbehandlung⁸⁰⁾ umgehen und mit diesen Kristallen in den Bereich I der Abb.16 kommen kann, bleibt zunächst offen.
- b) Der chemische Nachweis eines Metallüberschusses lieferte bei Bogner⁷²⁾ einen Metallüberschuß von $8 \cdot 10^{17} \text{ Atomen/cm}^3$. Es erscheint jedoch aussichtslos, die Nachweisgrenzen der bekannten chemischen Methoden so zu verbessern, daß Metallüberschüsse in der Größenordnung von $10^{15} \text{ Atomen cm}^{-3}$ (wie sie z.B. im Bereich II der Abb.16 auftreten) sicher nachgewiesen werden können. Außerdem werden bei den chemischen Verfahren alle Metalle mit nachgewiesen, die in der Spannungsreihe unterhalb vom Zink stehen, für den Bereich II der Abb.16 erhält man dann wahrscheinlich nur die Konzentration der vorhandenen Fremddotatoren (z.B. Al).

- c) Als Ursache für die grüne Lumineszenz der ZnO-Kristalle wurde oft die Sauerstofflücke angesehen⁷⁶⁾⁷⁷⁾. Insbesondere sollte dadurch die Abhängigkeit der Intensität der grünen Lumineszenz von der elektrischen Leitfähigkeit erklärt werden. Jedoch scheint neuerdings nach Messungen von Dingle⁷⁸⁾ ein Cu-Zentrum die Ursache für die grüne Lumineszenz zu sein, danach wäre die Intensität der grünen Lumineszenz auch kein Maß für die Konzentration von Sauerstofflücken.
- d) Eine von Bogner⁷²⁾ vorgeschlagene Modellvorstellung über den Einbau von Cu in die ZnO-Kristalle schien außerdem die dominierende Rolle der Sauerstofflücke zu bestätigen. Es konnte jedoch nachgewiesen werden⁶²⁾, daß der Einbau von Cu in das ZnO überwiegend als Cu^{++} erfolgt und die beobachtete Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit kann zwanglos nach einem anderen Modell erklärt werden.
- e) Eine sehr aussichtsreiche Methode zur Bestimmung der Sauerstofflückenkonzentration scheint die Sauerstoffseldiffusion zu sein⁵⁴⁾. Leider sind die bisher vorliegenden Messungen nicht genau genug, um hieraus quantitative Aussagen abzuleiten.
- f) Ein direkter Nachweis für die Existenz einer Sauerstofflücke wurde von manchen Autoren⁸¹⁾ in der Existenz eines ESR-Signals mit $g = 1,9555$ in undotierten ZnO-Proben erblickt. Darüber bestehen jedoch in der Literatur erhebliche Differenzen, so wird dieses Signal von anderen Autoren⁸²⁾⁸³⁾ z.B. einer sogenannten Leitungsresonanz (Elektronen in sehr flach unter dem Leitungsband liegenden Donatorbändern) zugeschrieben. Die gezielte Suche nach einem der Sauerstofflücke eindeutig zuzuordnendem ESR-Signal blieb bisher erfolglos⁸⁴⁾.

So bleibt die Aussage über die Eigenfehlordnung und die damit verbundenen Abweichungen von der Stöchiometrie der ZnO-Kristalle relativ unbestimmt. Es wird sich erst zeigen nach welcher Richtung das oben diskutierte einfache Modell über die Eigenfehlordnung im ZnO erweitert werden muß.

5. Zur Kantenlumineszenz von Li-dotierten ZnO-Kristallen

Bei der Suche nach weiteren charakteristischen Eigenschaften der gezüchteten ZnO-Kristalle bot sich die sogenannte Kantenemission der Kristalle an. Diese Lumineszenz liegt spektral kurz vor der Eigenabsorptionskante des ZnO und besteht bei tiefen Temperaturen (4°K) aus einer Reihe von sehr scharfen Lumineszenzlinien, die der Rekombination von Exzitonen an Störstellen (bound excitons) zugeschrieben werden. (s.a. ⁸⁵86)18)88)87)75)). Die Bindungsmöglichkeiten von solchen Komplexen betrachtete Hopfield⁸⁹⁾ und spezielle Hinweise dafür, daß bestimmte Emissionslinien im ZnO mit dem Vorhandensein von Verunreinigungselementen (Li und Na) verknüpft zu sein scheinen lieferten¹⁸⁾.

Die für die Aufnahme der Emissionsspektren benutzte Apparatur wurde ausführlich bei Solbrig (s.⁷⁵⁾) beschrieben.

Für die Untersuchungen wurden undotierte Kristalle ausgesucht, deren Emissionsspektrum besonders linienarm war. Um den Einfluß einer Li-Dotierung der Kristalle auf diesen Teil des Emissionsspektrums zu zeigen, wurden anschließend die Kristalle rundherum mit metallischem Li bedampft, das an Luft oxidierte. Diese Kristalle wurden dann bei 920°C 6 h lang im Ar-Strom erhitzt. Es zeigte sich dann eine neue sehr intensive Emissionslinie bei $\lambda = 3696,58 \text{ \AA}$ (s. Abb. 17). Diese Linie wurde von Reynolds et al. (s.¹⁸⁾) noch als typisch für undotierte Kristalle angesehen, die Autoren folgerten dann aus der Zeeman-Aufspaltung dieser Linie, daß die zugehörige Störstelle auf Gitterplatz eingebaut sein müsse. Danach müßte diese Linie dann der Rekombination eines Exzitons an einem Lithiumzentrum auf Gitterplatz zugeschrieben werden. Durch schrittweises Abätzen eines bei 920°C 2 h im Ar-Strom dotierten 1,2 mm dicken Kristalls, auf 0,4 mm Querschnitt wird gezeigt, daß das die Linie $3696,58 \text{ \AA}$ hervorrufende Lumineszenzzentrum relativ schnell in den Kristall eindringt (Abb. 18).

Qualitativ stimmt die daraus abgeschätzte Diffusionskonstante sehr gut mit der von Jahnel⁹⁰⁾ bestimmten Diffusionskonstanten für Li bei 920°C überein. Auf eine quantitative Auswertung eines solchen "Lumineszenzprofils" mußte aus den folgenden

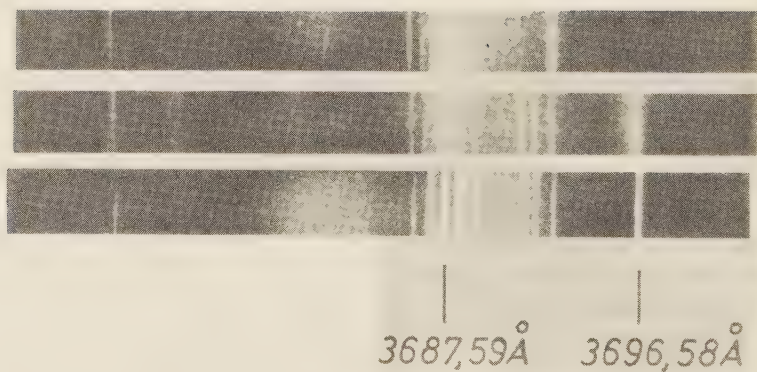
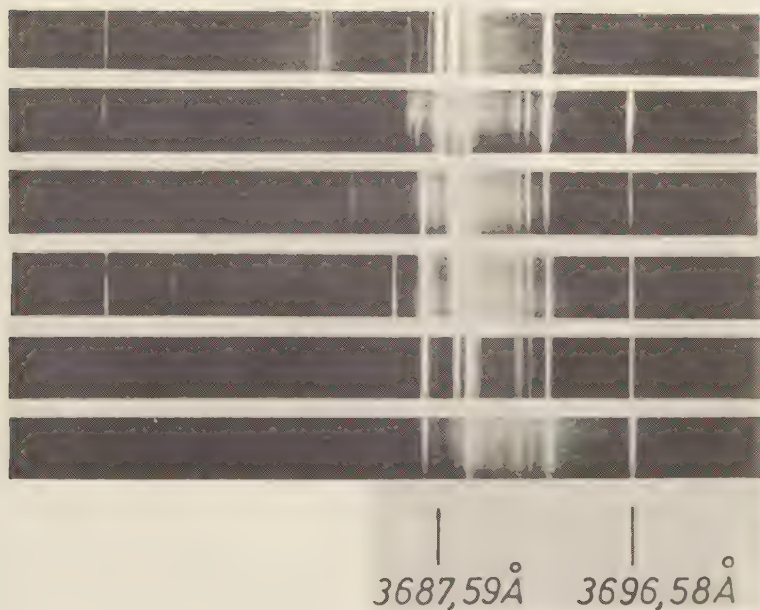


Abb.17: Kantenlumineszenz eines ZnO-Kristalls (Nr. 13,4)

Spektren von oben nach unten:

1. Spektrum eines undotierten Kristalls
2. Spektrum des selben Kristalls unmittelbar nach der Li-Dotierung
3. Spektrum des selben Kristalls 10 min konz. H_3PO_4 gesetzt



... : Unterdruckmessung (mit Druckmesser (n. 10, 1))

Spektren von oben nach unten

1. Spektrum des undotierten Kristalls

2. Spektrum unmittelbar nach Li-Dotierung
(0 h, 100°C)

3.-6. Spektren nach stufenweisen Abätzen.

Dabei verringert sich der Kristalldurchmesser von $\varnothing = 1,2 \text{ mm}$ auf $\varnothing = 0,4 \text{ mm}$

beiden Gründen verzichtet werden:

- a) Die benutzte fotografische Registrierung der Lumineszenzspektren gestattet nur sehr schwer den Vergleich der Lumineszenzintensitäten über einen größeren Intensitätsbereich.
- b) Die Anregungsbedingungen waren nicht reproduzierbar, da zum Abätzen der Kristall aus der Apparatur ausgebaut werden und später nach dem Einbau der Elektronenstrahl neu fokussiert werden mußte. Es konnte auch nicht auf die Intensität einer "Leitlinie" bezogen werden, da sich beim Ätzen die Intensität der verschiedenen Linien in den einzelnen Kristallbereichen änderte.

Die Abb.19 darf daher nur als qualitative Demonstration eines solchen Lumineszenzprofils gewertet werden. Es konnte außerdem gezeigt werden (s.Abb.20 - 23), daß die durch ein Li-Angebot entstandene Linie in Li-freier Umgebung wieder ausdiffundiert werden kann. Die beobachtete Änderung einiger (schwächerer) Lumineszenzlinien durch Li-Diffusion wurde nicht systematisch untersucht (s.z.B. Abb.15). Erwähnt sei noch, daß folgende Blindversuche durchgeführt werden:

- a) Tempern eines nicht mit Li bedampften Kristalls in Ar-Atmosphäre führt nicht zu einer Emissionslinie bei $\lambda = 3696,58 \text{ \AA}$; Voraussetzung dafür ist allerdings ein sorgfältig gereinigtes Quarzrohr (1 h mit 1 Teil HF + 10 Teile HNO_3 , dann mehrmaliges mehrstündiges Spülen mit entionisiertem Wasser) von hoher Reinheit (z.B. Heraux-Qualität der Fa.Heraeus). Da die Li-Diffusion immer im strömenden Ar vorgenommen wurde (um eine Anreicherung von Verunreinigungen aus dem Quarzglas zu vermeiden) konnte bei jedem Diffusionsversuch diese Blindprobe durch einen Testkristall durchgeführt werden, indem der Testkristall vor dem Li-dotierten Kristall im gleichen Quarzrohr gleichzeitig mitgetempert wurde.
- b) Eine Zn-Dampfbehandlung bei 920°C führt ebenfalls nicht zu einer Emissionslinie bei $\lambda = 3696,58 \text{ \AA}$. Da bei der Li-Diffusion ein Teil des eindiffundierenden Li auf Gitterplätze einbaut wird (s.⁹¹⁾, findet dabei die Austauschreaktion

$$\text{Li}_i^+ + \text{Zn}_g \rightleftharpoons \text{Li}_g + \text{Zn}_i^+$$

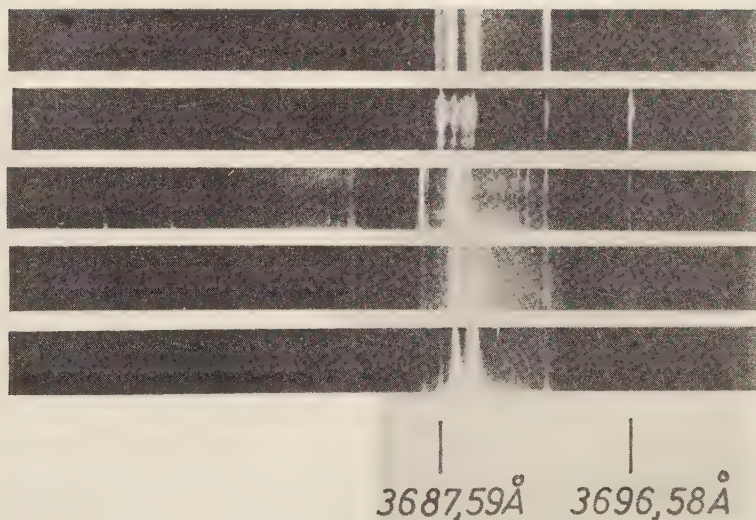


Abb.19: Kantenlumineszenz eines ZnO-Kristalls (Nr.14,23)
Spektren von oben nach unten:
1. Spektrum des undotierten Kristalls
2. Spektrum nach der Li-Dotierung (180 min, 900°C)
3.-5. Spektrum nach stufenweisem Abätzen, dabei
verringert sich der Kristalldurchmesser
von $\varnothing = 1,6$ mm auf $\varnothing = 0,2$ mm

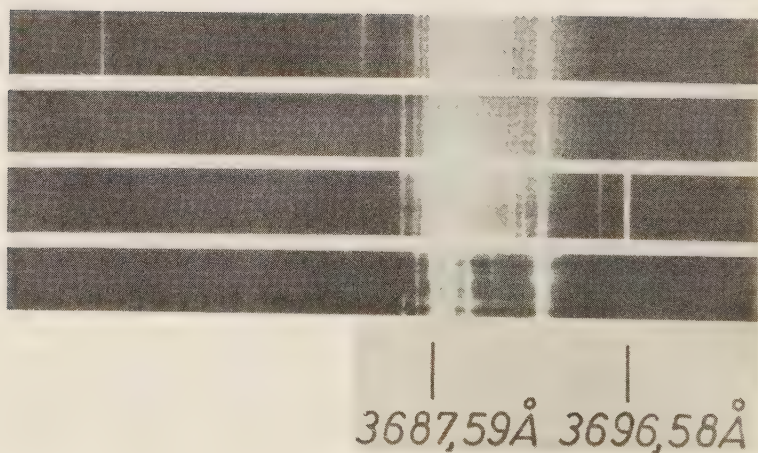


Abb. 20: Kantenlumineszenz eines ZnO-Kristalls (r. 26,34)
Spektren von oben nach unten:
1. Spektrum des undotierten Kristalls
2. Spektrum des undotierten Kristalls (15 min
HCl gestzt)
3. Spektrum nach der Li-Dotierung (20 min, 920°C)
4. Spektrum nach der Ausdiffusion (21 h, 950°C)

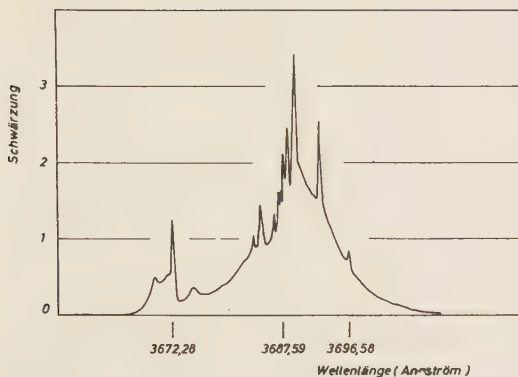


Abb.21:
Photometerkurve des
1.Spektrums von Abb.20
(undotierter Kristall
Nr.26,34)

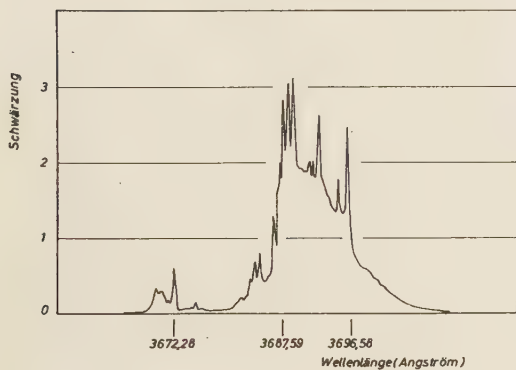


Abb.22:
Photometerkurve des
3.Spektrums von Abb.20
(Kristall Nr.26, 34
nach Li-Dotierung)

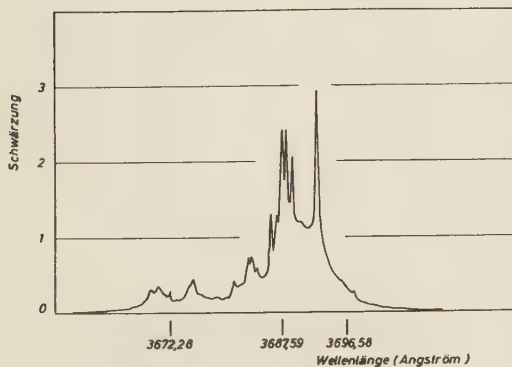


Abb.23:
Photometerkurve des
4.Spektrums von Abb.20
(Kristall Nr.26, 34
nach der Ausdiffusion)

statt und es lag der Verdacht nahe, daß auch das dabei entstehende Zwischengitterzink Zn^{+} ; die Ursache für die entstandene Lumineszenzlinie sein könnte. Durch das Ergebnis der Temperungsversuche im Zn-Dampf konnte dieser Verdacht nicht bestätigt werden.

Einige orientierende Versuche ergaben für folgende Elemente keinen eindeutigen Einfluß auf die Struktur der Kantenemission: Ag , Al , Cu , Ca und Fe . Allerdings wurde bei diesen Versuchen noch die veraltete Technik des an einem Ende an die Kristalle angeschmolzenen Silbertropfens zur Herstellung des Wärmekontaktes zum He-gekühlten Kristallhalter benutzt. Da der Silbertropfen nach der Diffusion der einzelnen Elemente angeschmolzen wurde und die Folgen dieser Wärmebehandlung durch Abätzen (10 min konz H_3PO_4) beseitigt wurden, könnte dabei gerade die eventuell dotierte Schicht wieder abgetragen worden sein. Bei den weiter oben beschriebenen Li-Dotierungsversuchen wurde von dieser Technik abgegangen: Es wurde der Kristallhalter durchbohrt, so daß der Kristall mit geringem Spiel in das Bohrloch paßte, anschließend wurde er dann mit dem gut wärmeleitenden Kleber Stycast 2850 GT (Fa. Emerson & Cuming) darin verklebt, das untere herausragende Ende des Tubes wurde außerdem mit Hydrokollag (Fa. Riedel de Haen) bestrichen, damit der anregende Elektronenstrahl nicht zu einer Aufladung des Kristalles führte.

Abschließend sei noch auf die Möglichkeiten einer zerstörungsfreien Lumineszenzanalyse hingewiesen, die sich aus der Identifizierung einer der Linien der Kantenemission für das Element Li im ZnO ergibt. Da vom Elektronenstrahl nur eine sehr dünne Schicht (ca. 5 μ dick) zur Lumineszenz angeregt wird, ergibt sich unter Berücksichtigung der verwendeten 1:1 Abbildung des Kristalls auf den Spektrographenspalt (bei 50 μ Spaltbreite und 10 mm Spalthöhe), daß zur beobachteten Lumineszenzlinie nur die Li-Atome aus einem Volumen von $1 \text{ cm} \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \times 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ beitragen; bei einer maximalen Li-Konzentration von 100 ppm sind das 10^{13} Li-Atome oder 10^{-10} g . Unter Beachtung des noch vorhandenen Belichtungsspielraumes und einer Steigerung der Anregungsintensität sollte die erreichbare Nachweisgrenze bei 10^{11} Li-Atomen oder 10^{-12} g Li

liegen. Diese geringe absolute Nachweisgrenze wird von den anderen bekannten Analysenverfahren evtl. noch von der Massenspektrometrie (Nachweisgrenze: $6 \cdot 10^{-12}$ g Li nach⁶⁶⁾) erreicht, bei diesem Verfahren würde allerdings die Probe zerstört werden. Die Voraussetzungen für quantitative Aussagen bei der Lumineszenzanalyse müßten allerdings erst durch Verbesserung der experimentellen Anordnung oder Auffinden von geeigneten Bezugslinien geschaffen werden.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird zusammenfassend über die bisher bekanntgewordenen Arbeiten zur ZnO-Kristallzüchtung berichtet. Daran anschließend wird ein Verfahren zur Herstellung von größeren ZnO-Kristallen (max. 8 mm Querschnitt und max. 80 mm Länge, normal 2-3 mm Querschnitt, 20 mm Länge) beschrieben, das auf der Oxidation von Zn-Dampf beruht. Die Möglichkeit eines Transportverfahrens in einem geschlossenen System wird gezeigt. Neben undotierten ZnO-Kristallen wurden auch Li-, Cu-, Mn-, Ga- und In-dotierte Kristalle gezüchtet. Die gezüchteten Kristalle wurden zur Bestimmung des Fremdatomgehaltes nach verschiedenen Verfahren analysiert, eine repräsentative Analyse undotierter Kristalle wird angegeben; danach ist es sehr wahrscheinlich, daß der Gesamtgehalt an Fremdatomen kleiner als 10 ppm ist. Charakteristische elektrische und optische Eigenschaften werden angegeben und diskutiert. Es wird im Falle des Li gezeigt, daß auch die Linien der Antennemission zur Charakterisierung des Störstellengehaltes von ZnO-Kristallen herangezogen werden können. Auf die außerordentliche Empfindlichkeit dieser Methode wird hingewiesen.

Herrn Prof.Dr.E.Mollwo danke ich sehr für die vielen und interessanten Arbeitsmöglichkeiten, die ich in seinem Institut gefunden habe, die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvollen Diskussionen.

Danken möchte ich auch Herrn Dipl.Phys.B.Jahnel für seine Mitarbeit im Anfangsstadium der Züchtungsversuche und Herrn M.Ruff für vielerlei Hilfe bei der Arbeit im Züchtungsraum und beim Photographieren.

Literaturverzeichnis:

- 1) G.Heiland, F.Stöckmann, E.Mollwo: Solid State Physics Vol.8
p.193-326 ed.by F.Seitz und D.Turnbull
- 2) A.R.Hutson: Phys.Rev.Letters 4, 505 (1960)
- 3) Ch.Solbrig: Z.f.Physik 184, 293 (1965)
- 4) E.D.Kolb, R.A.Laudise: J.Am.Ceram.Soc.48, 342 (1965)
- 5) D.F.Crisler: J.J. Cupal, A.R.Moore: Proc. IEEE 56, 225 (1967)
- 6) Datenblatt 3 701-2 (1967) der Fa.Airton, Division of
Litton Industries, Morris Plains, New Jersey 07950
- 7) R.Puttbach: Space Age News (1968)
- 8) Technical Data Sheet (1968) der Fa. 3M-Company Zinc Oxide
Materials Section, St.Paul, Minnesota 55101
- 9) J.H.Mc Fee: J.Appl.Phys.34, 1548 (1963)
- 10) J.E.May: Proc.IEEE 53, 1465 (1965)
- 11) R.C.Addison, B.A.Auld, J.H.Wilkinson: Proc.IEEE 55, 68 (1967)
- 12) N.F.Forster, G.A.Rozgonyi: Appl.Phys.Letters 8, 221 (1966)
- 13) G.F.Boesen, J.E.Jacobs: Proc.IEEE 56, 2094 (1968)
- 14) F.H.Nicoll: Appl.Phys.Letters 9, 13 (1966)
- 15) Zusammenfassender Bericht bei M.Polke Festkörperprobleme
Bd.VIII (1968)
- 16) E.Scherowsky: Z.f.Physik 135, 318 (1953)
- 17) G.Bogner, E.Mollwo: J.Phys.Chem.Sol. 6, 136 (1958)
- 18) D.C.Reynolds, C.W.Litton, Y.S.Park, T.C.Collins:
Proceedings of the Kyoto Conference
J.Phys.Soc.Jap. Vol.21 Suppl. p.143 (1966)
- 19) Zusammengefaßt bei: C.Hintze Handbuch d.Mineralogie
Berlin (1908)
- 20) Becquerel: Ann.chim.phys. 51, 105 (1832)
- 21) Daubrée: Compt.rend.29, 227 (1861)
- 22) G.Fritsch: Ann.d.Phys.22, 375 (1935)
- 23) R.Nitsche: Fortschr.Mineral.44, 231 (1967)
- 24) R.Nitsche: Festkörperprobleme Bd. VIII (p.42)
- 25) J.Burmeister: phys.stat.sol.10 K1 (1965)
- 26) D.F.Anthrop, A.W.Searcy: J.Phys.Chem.68, 2335 (1964)
- 27) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Bd.32
p.803, Weinheim 1956
- 28) J.A.Kitchener, S.Ignatowicz: Trans.Faraday Soc.45,
1278 (1951)
- 29) M.R.Lorenz: In Physics and Chemistry of II-VI Compounds
ed.by H.Aven and J.S.Prener, Amsterdam 1967

- 30) W.W.Piper, S.J.Polich: J.Appl.Phys.32, 1278 (1961)
- 31) J.W.Nielsen, E.F.Dearborn: J.Am.Chem.Soc.64, 1762 (1960)
- 32) H.Watanabe, M.Wada, T.Takahashi: Jap.J.Appl.Phys.3,
617 (1964)
- 33) G.A.Wolf, H.E.LaBelle: J.Am.Ceram.Soc.48, 441 (1965)
- 34) A.C.Walker: J.Am.Ceram.Soc.36, 250 (1953)
- 35) R.A.Laudise, A.A.Ballmann: J.Phys.Chem.64, 688 (1960)
- 36) R.A.Laudise, E.D.Kolb: Am.Mineralogist 48, 642 (1963)
- 37) R.A.Laudise, J.W.Nielsen: "Hydrothermal Crystal Growth"
pp.149-222 in Solid State Physics Vol.XII
(ed.by F.Seitz, D.Turnbull) New York 1961
- 38) R.A.Laudise in Progress in Inorganic Chemistry
Vol.III New York 1962
- 39) R.A.Laudise, E.D.Kolb, A.J.Caporaso: J.Am.Ceram Soc.47, 9
(1964)
- 40) E.D.Kolb, R.A.Laudise: J.Am.Ceram Soc.48, 342 (1965)
- 41) E.D.Kolb, R.A.Laudise: J.Am.Ceram Soc.49, 302 (1966)
- 42) R.A.Laudise, A.R.Hutson et al.: Mat.Res.Bull.2, 1099 (1967)
- 43) R.A.Laudise, E.D.Kolb: Endeavour 28, 114 (1969)
- 44) I.P.Kuzmina, V.F.Antonova: Rost Kristallov
Akad.Nauk.SSSR. Inst.Kristallogr.4, 151 (1964)
- 45) D.Rykl, J.Bauer: Kristall und Technik 3, 375 (1968)
- 46) J.Kubo: J.Phys.Soc.Japan 16, 2358 (1961)
- 47) J.Kubo: J.Science Hiroshima University Ser.A. 27,99 (1964)
- 48) J.Kubo: Japan J.Appl.Phys.4, 225 (1965)
- 49) J.Kubo, M.Hirose: Japan J.Appl.Phys.8, 402 (1969)
- 50) T.Takahashi, A.Ebina, A.Kamiyama: Japan J.Appl.Phys.5,
560 (1966)
- 51) Y.S.Park, D.C.Reynolds: J.Appl.Phys.38, 756 (1967)
- 52) Y.S.Park: Verhandl.DPG(VI) 4, 154 (1969)
- 53) A.Klein: Z.f.Physik 188, 352 (1965)
- 54) P.Leupold: Erlanger Diplomarbeit (1965) unveröffentlicht
- 55) Prof.Dr.G.Heiland: Private Mitteilung
- 56) K.Fischer: Private Mitteilung
- 57) K.F.Nielsen: Proceedings of the 1968 International Conference
on Crystal Growth, North-Holland Publishing
Company, Amsterdam (1968)
- 58) E.M.Dodson, J.A.Savage: J.Nat.Sc.3, 19 (1968)
- 59) E.M.Dodson, J.A.Savage: J.Nat.Sc.4, (1969)

- 60) C.P.Moedlov-Petrosjan: Thermodynamik der Silikate p.118
VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1965
- 61) D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker u.Physiker Bd.I
Springer-Verlag 1967
- 62) G.Müller: Erlanger Diplomarbeit 1970
- 63) H.Schäfer: Chemische Transportreaktionen p.33 ff
Verlag Chemie 1962
- 64) W.Kleber, R.Mlodoch: Kristall u.Technik 1, 249 (1966)
- 65) A.Hausmann: Solid State Communications 6, 457 (1968)
- 66) G.H.Morrison: Trace Analysis, Interscience Publ. 1965
- 67) Dr.Wolf, Frankfurt, private Mitteilung
- 68) Dr.K.H.Heeb: Forschungslaboratorium der Siemens AG
Erlangen, private Mitteilung
- 69) Druckschrift SkLB-F über massenspektrometrische
Festkörperanalyse der Fa.Varian MAT GmbH
- 70) Technical Information Vol.1 M57 Mass Spectrometer
der Fa. AEI, Manchester
- 71) Dr.R.Schweb, Erlangen Mineralog.Institut, private Mitteilung
- 72) G.Fogner: J.Phys.Chem.Sol.19, 235 (1961)
- 73) A.R.Hutson: Phys.Rev.108, 222 (1957)
- 74) B.Andreß: Z.f.Physik 170, 1 (1962)
- 75) Ch.Solbrig: Z.f.Physik 211, 429 (1968)
- 76) N.Riehl, H.Ortmann: Z.f.Elektrochemie, 60, 149 (1956)
- 77) E.Mollwo: Zeitschrift f.Physik 162, 557 (1961)
- 78) R.Dingle: Phys.Rev.Letters 23, 579 (1969)
- 79) F.A.Kröger: The Chemistry of Imperfect Crystals p. 691 ff
Amsterdam 1964
- 80) R.Pohl: Z.f.Physik 155, 120 (1959)
- 81) D.Hahn, R.Nink, D.Severin: Phys.kond.Mat.5, 371 (1966)
- 82) K.A.Müller, J.Schneider: Physics Letters 4, 208 (1963)
- 83) J.Schneider: II-VI Semiconducting Compounds 1967
International Conference, ed.D.G.Thomas
New York 1967
- 84) Dr.C.Schirmer, private Mitteilung
- 85) D.C.Reynold, C.W.Litton, T.C.Collins: Phys.Rev.
140,A, 1726 (1965)
- 86) Y.S.Iark, C.W.Litton, T.C.Collins, D.C.Reynolds:
Phys.Rev.143, 513 (1966)
- 87) Ch.Solbrig, E.Mollwo: Solid State Comm.6, 625 (1968)
- 88) J.Pilinski, T.Sketttrup: Solid State Comm.6, 233 (1968)

- 89) J.J.Hopfield: Proceedings of the International Conference
on the Physics of Semiconductors, Paris 1964
- 90) B.Jahnel: Erlanger Diplomarbeit 1970
- 91) J.J.Lander: J.Phys.Chem.Sol.15, 324 (1960)

Lebenslauf

Am 6. Juli 1938 wurde ich als Sohn des Klempner- und Elektro-
meisters Erhard Helbig und seiner Ehefrau Erna, geb. Döhlern,
in Bad Wilsnack geboren. In den Jahren 1944 bis 1956 besuchte
ich dort die Grund- und die Oberschule und bestand dort 1956
auch die Reifeprüfung. Mit dem Wintersemester 1956 begann
ich das Physikstudium an der Berliner Humboldt-Universität.
Nachdem ich im Mai 1961 die Medizinstudentin Ingeburg von
Kovatsits geheiratet hatte, zwang uns der zunehmende politi-
sche Druck nach dem Bau der Berliner Mauer die DDR zu ver-
lassen. Im September 1961 wurden wir durch das Notaufnahme-
verfahren Bürger der Bundesrepublik Deutschland. Mein Physik-
studium setzte ich vom Wintersemester 1961 an der Universität
Erlangen-Nürnberg fort, wo ich am Institut für Angewandte Physik
unter der Anleitung von Prof. Dr. E. Mollwo meine Diplomarbeit
anfertigte. Im Februar 1964 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung
und war anschließend bis Mai 1964 am Institut für Angewandte
Physik als wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Seit Juni 1964
bin ich am gleichen Institut als Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen Assistenten angestellt.

Meine beiden Kinder Carsten und Jens Markus sind 7 Jahre
bzw. 8 Monate alt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
